N° d' enregistrement
au CNRS : A. O. 10.696

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L' UNIVERSITÉ DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

PHAN-XUAN Dung

THERMODYNAMIQUE ET THERMOCINETIQUE DE LA DISSOLUTION D' ALUMINES DANS DES MÉLANGES CRYOLITHIQUES

Soutenue le 2 Décembre 1974 devant la Commission d' Examen :

MM.	G. CARPENI	Président
	J. CABANE	Examinateurs
	J. GORET	
	J. JOUSSOT-DUBIEN	
	M. LAFFITTE	

N° d' enregistrement
au CNRS : A. O. 10.696

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L' UNIVERSITÉ DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

PHAN-XUAN Dung

THERMODYNAMIQUE ET THERMOCINETIQUE DE LA DISSOLUTION D' ALUMINES DANS DES MÉLANGES CRYOLITHIQUES

Soutenue le 2 Décembre 1974 devant la Commission d' Examen :

MM.	G. CARPENI	Président
	J. CABANE	Examinateurs
	J. GORET	
	J. JOUSSOT-DUBIEN	
	M. LAFFITTE	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547004_0010

A mon Maître,

Monsieur le Professeur Marc LAFFITTE

Hommage respectueux et reconnaissant

A l'Ame de mon père dans l'autre Monde,

A ma mère,

A mon épouse et à Ariane Thu-Hà.

UNIVERSITE DE PROVENCE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : M. COURTIN

PERSONNEL ENSEIGNANT - Situation au 1.10.1974

(U.E.R. Scientifiques)

Professeurs titulaires

M. BODIOU Georges	Mathématiques appliquées
M. BODOT Hubert	Chimie
M. CARPENI Georges	Chimie
M. CASAL Pierre	Mécanique rationnelle et appliquée
M. DESNUELLE Pierre	Chimie biologique
M. FEHRENBACH Charles	Astronomie
M. FOURES Léonce	Mathématiques
M. GIRARDIE Adrien	Zoologie
M. GOUVERNET Claude	Géologie appliquée
M. HERVE Jacques	Electronique
M. HUGON Maurice	Psycho-physiologie
M. JULG André	Chimie théorique
M. LAFFITTE Marc	Chimie
M. MALE Damien	Physique
M. MERIGOUX Roger	Physique industrielle

Professeurs titulaires à titre personnel

M. BIZOUARD Michel	Physique
M. BLANCHARD André	Mathématiques générales
Mme BLANCHARD Christiane	Mathématiques
M. BONNEAU Marcel	Mathématiques
M. CADILHAC Michel	Physique
M. DOUCET Yves	Physique
M. FRAISSE Roland	Mathématiques
Mme FURNESTIN M. Louise	Biologie animale
M. GUENOCHE Henri	Mathématiques
M. MANDELBROJT Jacques	Physique
M. SIMON Claude	Physiologie animale
M. SOURIAU Jean-Marie	Méthodes mathématiques de la physique
M. VISCONTI Antoine	Physique théorique

Professeurs sans chaire

M. BOREL Fernand	Techniques mathématiques de la physique
M. BOUDET Roger	Mathématiques
Mle CATZIGRAS France	Géologie historique
Mle CHANDEBOIS Rosine	Biologie animale
M. COMBET Serge	Chimie
Mme DELACHE Solange	Mathématiques
M. FARDOUX Gérard	Mathématiques
M. FEUGEAS Claude	Chimie
M. FOUGEREAU Michel	Biochimie
M. GILLET André	Mathématiques
M. GUERMEUR Robert	Physique
M. HALBWACHS Francis	Physique
M. HENNEQUIN Jacques	Electronique
M. MANUCEAU Jérôme	Mathématiques
M. MERDY Henri	Physique
Mle PICHENOT Mathilde	Biologie végétale
M. PUJOL Louis	Chimie
M. SARDA Louis	Biochimie
Mme SIRUGUE Madeleine	Physique
M. TACHOIRE Henri	Chimie

Maîtres de conférences

M. BELAICH Jean-Pierre	Microbiologie
M. BENARROCHE Marcel	Physique
M. BENLIAN David	Chimie de coordination
M. BREUNEVAL Jacques	Mathématiques
M. CASALOT André	Chimie
M. CRESP Jean	Biologie animale
M. DELAAGE Michel	Biochimie
M. DELEUIL Roger	Physique
Mle DETRAZ Jacqueline	Mathématiques
M. LAVAGNE André	Biologie végétale
M. MARTINET Bernard	Mathématiques
M. MOULINS Maurice	Biologie végétale
M. PANTALONI Jacques	Thermodynamique
M. PHILIP Jean	Géologie historique
M. PUJOL Rémy	Psycho-physiologie
M. ROSAY Jean-Pierre	Mathématiques
M. SOUBLIN Jean-Pierre	Mathématiques
M. STREIFF Roland	Chimie

AVANT - PROPOS

Le travail que je vais exposer m'a été proposé par la Société PECHINEY-UGINE-KUHLMANN et a été effectué au Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S. à Marseille, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur M. LAFFITTE.

Que mon Maître veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses précieux conseils et pour la confiance qu'il m'a accordée. L'intérêt qu'il a porté à mes recherches a constitué une motivation particulièrement efficace à la continuité de mon effort.

Je remercie respectueusement Monsieur le Professeur CARPENI qui a bien voulu présider le Jury de ma Thèse.

Monsieur le Professeur JOUSSOT-DUBIEN m'a fait le grand honneur de venir de Bordeaux pour juger mon travail. Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur CABANE qui a bien voulu examiner ce travail et faire partie du Jury.

Je remercie la Société PECHINEY-UGINE-KUHLMANN qui a patronné cette recherche. Monsieur CRUSSARD, Directeur Scientifique, Monsieur COURSIER, Directeur des Programmes de Métallurgie Extractive, Monsieur

BARRILLON, Directeur du Laboratoire de Recherche de Fabrication, Monsieur GORET, Chef du Service d'Electrolyse, se sont toujours intéressés à ce travail. Qu'ils trouvent en ces lignes l'expression de ma plus sincère gratitude.

Je suis heureux de pouvoir exprimer mes vifs remerciements à Monsieur CASTANET, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui a participé activement à ce travail, m'apportant ses conseils et son aide amicale.

J'adresse également de nombreux remerciements au personnel des Laboratoires de Recherches de la Société PECHINEY-ALUMINIUM à St. Jean de Maurienne, Gardanne, Voreppe, Salindres pour leur coopération. Que tous mes camarades du Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S. à Marseille, en particulier Mademoiselle MICHEL, reçoivent le témoignage de mes remerciements.

SYMBOLES UTILISES

$C_{p,S}$: Capacité calorifique à pression constante de l'espèce S

ρ : Densité

D : Coefficient de diffusion

T : Température thermodynamique en Kelvin

t : Temps

k : Constante d'équilibre

α : Coefficient de dissociation

κ : Conductivité électrique

$H_T = \int_{T_a}^{T_c} C_{p,S}\, dT$: Enthalpie d'échauffement de l'espèce S

H_S : Enthalpie superficielle

σ_T : Paramètre d'étalonnage du microcalorimètre

$\bar{h}_{diss}$: Enthalpie molaire partielle de dissolution

h_{trans} : Enthalpie molaire de transformation

g^M : Enthalpie libre par mole

ν : Nombre de particules étrangères au solvant

$r_i = \frac{100\ m_i}{\Sigma m}$: Pourcentage massique de l'espèce i

$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n}$: Fraction molaire de l'espèce i

τ : Constante de temps du microcalorimètre

$r_{E,\ Al_2O_3}$: Solubilité de l'alumine exprimée en pourcentage massique de l'alumine

S O M M A I R E

Page

INTRODUCTION

Première partie

Etude thermodynamique de la dissolution d'alumines dans des mélanges cryolithiques

Chapitre I : Présentation du problème 5

I - La cryolithe 6

II - Influences des additifs 14

III - Système cryolithe-alumine 20

1 - Diagramme pseudobinaire cryolithe-alumine 20

2 - Particules existant dans les solutions cryolithe-alumine 21

Conclusion 27

Chapitre II : Méthodes expérimentales 29

I - Appareil de mesure 29

II - Techniques expérimentales 34

1 - Enregistrement des thermogrammes 34

2 - Régulation de température 34

3 - Technique de mesure de l'enthalpie de dissolution 35

A - Système de chute 35
B - Les creusets laboratoires 36
C - Les échantillons 37
D - Système permettant de maintenir une légère surpression d'argon 38

4 - Etalonnage du microcalorimètre 39

A - Etalonnage par chute de cuivre et d'argent 39
B - Etalonnage par fusion d'argent et de germanium 42
C - Etalonnage par l'effet Joule 42

III - Principe de détermination de l'enthalpie de dissolution 43

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions 47

I - Enthalpie de dissolution 47

II - Discussion 50

III - Influences des additifs sur l'enthalpie de dissolution de l'alumine α 61

1 - Influences des fluorures 61

A - Le fluorure de sodium 61
B - Le fluorure d'aluminium 61
C - Le fluorure de lithium 64
D - Le fluorure de calcium 64
E - Combinaison de 6 % AlF_3 et 5 % CaF_2 72

2 - Influence de l'aluminium additionné 72

A - Réaction entre l'aluminium métallique et la cryolithe ou le fluorure de sodium 72
B - Influence d'aluminium sur la dissolution de l'alumine 76

Conclusion 80

Chapitre IV : Etude de la transformation γ → α de l'alumine
Dissolution de l'alumine γ dans la cryolithe 83

I - Etude de la transformation γ → α de l'alumine 83

1 - Observation sur les thermogrammes 83

2 - Identification et comparaison des différentes alumines par les diagrammes de rayons X 86

3 - Etude de la transformation de l'alumine $\gamma \rightarrow \alpha$ par analyse enthalpique différentielle 88

A - Principe - Appareillage 89
B - Résultats 89

II - Enthalpie de dissolution de l'alumine γ dans la cryolithe 91

III - Discussion

Deuxième partie

Etude thermocinétique de la dissolution d'alumines dans des mélanges cryolithiques

Chapitre I : Bibliographie sur la cinétique de dissolution d'alumines 99

Chapitre II : Le principe de correction des thermogrammes enregistrés au microcalorimètre Tian-Calvet 107

I - Equation des phénomènes balistiques 108

II - 1 - Ordonnées du maximum du thermogramme enregistré 108

2 - Cas où le débit varie et la durée Uo est faible 109

3 - Equation des phénomènes balistiques 110

4 - Théorie de la correction des thermogrammes 110

II - Détermination des constantes de temps du microcalorimètre 113

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions 117

I - Dissolution d'alumines dans la cryolithe pure 117

II - Influences d'additifs fluorés sur la thermocinétique de dissolution de l'alumine 124

Conclusion 128

CONCLUSIONS GENERALES 131

ANNEXES

Annexe I

Calcul des effets thermiques lors de la "plongée" en alumine 135

Annexe II

Enthalpie partielle de dissolution de divers oxydes et du fluorure de calcium dans la cryolithe à 1290 K 139

Annexe III

Enthalpies des systèmes oxyde-cryolithe 156

Annexe IV

Fonctions thermodynamiques du système Na_3AlF_6 - Al_2O_3 161

Annexe V

Dissolution des alumines industrielles d'aire spécifique dans la cryolithe 163

Annexe VI

Tableaux de résultats des mesures de l'enthalpie partielle de dissolution d'alumines dans des mélanges cryolithiques 165

Annexe VII

Durée de dissolution d'alumines rapportée à un milligramme d'alumine 198

REFERENCES 203

I N T R O D U C T I O N

Au cours de nos stages effectués dans différentes usines de fabrication de l'aluminium et de l'alumine, nous avons pu constater la complexité et les difficultés rencontrées dans l'industrie de l'électrométallurgie de l'aluminium.

A l'heure actuelle, il y a deux problèmes principaux qui préoccupent beaucoup les fabricants de ce métal :

- la captation des gaz polluants (oxyde de carbone, acide fluorhydrique...) issus de l'électrolyse ;
- le rendement des cuves électrolytiques.

La marche de ces cuves dépend essentiellement de l'alumine utilisée. Chaque alumine a un comportement propre dans les bains électrolytiques.

Les caractéristiques des alumines (densité, surface...) varient suivant le minerai de départ et la façon dont on calcine les hydrates d'alumine.

Le rendement de l'électrolyse est évidemment lié à la marche des cuves. Si on veut maîtriser le fonctionnement de celles-ci, il faudrait connaître parfaitement l'énergie nécessaire pour dissoudre l'alumine et le mécanisme de dissolution.

L'obtention de l'aluminium nécessite la dépense d'une grande quantité d'énergie électrique. Cette énergie est nécessaire pour maintenir les cuves électrolytiques à la température voulue (1245 K environ dans la pratique) et pour dissoudre l'alumine. La réaction de dissolution dans la cryolithe fondue étant endothermique, il est nécessaire de connaître exactement l'enthalpie de dissolution de l'alumine. La connaissance de cette dernière et de l'influence des additifs fluorés sur la dissolution de l'alumine présente un double intérêt : industriel et théorique. Ces produits fluorés modifient les caractéristiques physiques des mélanges cryolithe-alumine. L'addition de ces produits fluorés permet de travailler à 1245 K, température qui est inférieure à la température de fusion de la cryolithe (1282 K) et d'éviter un certain nombre de difficultés technologiques rencontrées à hautes températures. L'influence des produits fluorés additionnés sur la marche des cuves d'électrolyse est considérable. Un déficit ou un excès de ces produits entraîne un déficit ou un excès d'ion F^-, d'où la notion d'"acidité" ou de "basicité" des bains, notion bien connue des fabriquants d'aluminium. Les ions F^-, provenant de la dissociation de la cryolithe et des produits fluorés additionnés jouent un rôle très important dans les milieux réactionnels alumine-cryolithe. L'étude de l'influence de F^- donne des informations sur la structure du mélange cryolithe-alumine.

Depuis plus d'un quart de siècle, le mécanisme de dissolution de l'alumine est un problème qui passionne de nombreux chercheurs scientifiques, sans que pour autant un point final ait pu être atteint. Aucun auteur n'a pu mettre en évidence un mécanisme ou une structure précise du mélange cryolithe-alumine. L'étude du système cryolithe-alumine par microcalorimétrie contribue à la recherche d'une solution à ces problèmes. Les alumines utilisées dans l'industrie de l'aluminium sont sous

forme α (lorsque la calcination s'effectue à plus de 1473 K) et γ lorsque la température de calcination ne dépasse pas 1173 K. Cette dernière fait partie de la famille des alumines de transition. Leurs caractéristiques physico-chimiques (densité, aire spécifique etc.) étant très complexes, varient suivant le degré de calcination et la nature de l'hydrate d'alumine au départ. Le choix de l'alumine pour l'électrolyse doit être basé sur les comportements de celle-ci du point de vue thermodynamique et cinétique. L'alumine la plus fine, ayant donc une grande aire spécifique, pourrait se dissoudre plus rapidement dans la cryolithe. Mais l'énergie de surface est-elle un facteur défavorable ? L'alumine γ ayant une aire spécifique souvent bien supérieure à celle de l'alumine α est utilisée pour l'industrie de l'aluminium en Amérique. Mais à la température de fonctionnement des cuves électrolytiques, à savoir 1245 K, l'alumine γ pourrait se transformer en alumine α en présence de la cryolithe. Quel est donc le comportement de cette alumine du point de vue énergétique et cinétique ? La microcalorimétrie isotherme et programmée pourrait-elle donner une réponse sûre à ces questions ?

PREMIERE PARTIE

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA DISSOLUTION D'ALUMINES DANS DES MÉLANGES CRYOLITHIQUES

CHAPITRE I

PRESENTATION DU PROBLEME

Comme le système cryolithe-alumine présente un intérêt considérable, surtout du point de vue industriel, (puisqu'il intervient dans la préparation de l'aluminium par électrolyse de l'alumine), le problème concernant la cryolithe et le système cryolithe-alumine attire l'attention des chercheurs depuis le début de la découverte du procédé HEROULT. Les publications sur l'électrométallurgie de l'aluminium sont très nombreuses. Nous ne prenons en considération, dans cette partie, qu'un nombre restreint d'articles qui sont dans le cadre de notre travail et qui peuvent nous aider à ne pas nous égarer dans un domaine aussi vaste. Il est évident que tous les articles ne sont pas forcément cités dans cette partie concernant notre recherche bibliographique.

Aujourd'hui encore, l'étude théorique et pratique de la dissolution de l'alumine dans la cryolithe reste une question d'actualité car, bien que chercheurs et techniciens du monde entier l'aient étudiée, surtout pendant ces vingt cinq dernières années, les conclusions générales obtenues sont encore incertaines et souvent en désaccord.

Le problème de la dissolution de l'alumine dans la cryolithe

fondue peut être présenté de la manière suivante :

- *Quelles espèces chimiques, ions et molécules, sont présentes dans les solutions cryolithiques ?*
- *Ces espèces chimiques se combinent-elles les unes avec les autres ?*
- *De quelle façon participent-elles au processus électrolytique ?*

I. LA CRYOLITHE

Le diagramme de phases du système $NaF-AlF_3$ (fig. 1) a été étudié par de nombreux chercheurs (1 - 4) et rappelé par REY (5). Il révèle l'existence de la chiolithe ($Na_5Al_3F_{14}$) qui se dissocie avant sa fusion et de la cryolithe (Na_3AlF_6) qui présente une fusion congruente.

PEARSON *et al.* (6) ont été les premiers à étudier la dissociation de la cryolithe. A partir des courbes de densité des mélanges fondus et de calculs thermodynamiques utilisant les données concernant le liquidus obtenu à cette époque, ces auteurs ont abouti à la conclusion que, à 1273 K, environ 20 % de la cryolithe est dissocié selon le schéma suivant qui n'est plus accepté aujourd'hui.

$$Na_3AlF_6 \rightleftarrows 3\ NaF + AlF_3$$

La dissociation est d'autant plus importante que la température est plus élevée.

A l'heure actuelle, on dispose de données plus précises qu'à l'époque. Le diagramme de phases du système $NaF-AlF_3$ a été étudié par de nombreux auteurs (7 - 9, 11, 24 - 26). Leurs conclusions sont con-

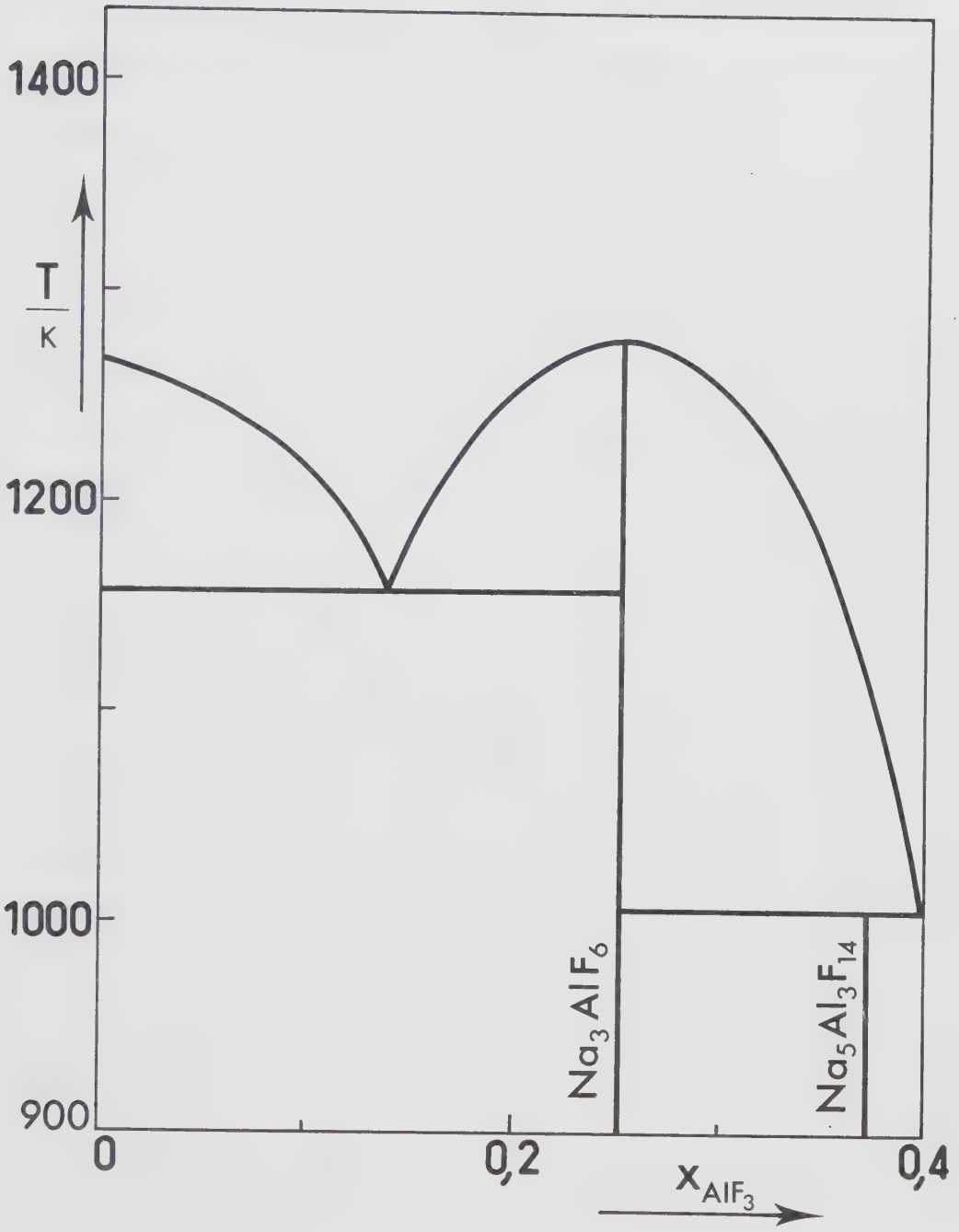


Figure 1

Diagramme de phases du système $NaF-AlF_3$

cordantes : la cryolithe se dissocie suivant le schéma :

$$AlF_6^{3-} \rightleftarrows AlF_4^- + 2\,F^- \qquad (1)$$

La présence de l'ion AlF_4^- dans la cryolithe liquide a été confirmée par plusieurs auteurs (10, 12). HOWARD (10) a pu identifier le composé $Na\,AlF_4$ par diffraction X sur un échantillon obtenu par trempe des vapeurs issues d'un mélange $Na_3AlF_6 + AlF_3$. La conclusion de HOWARD sur l'existence du composé $Na\,AlF_4$ à l'état solide a été vérifiée et confirmée trois ans plus tard, par GINSBERG *et al.* (13). Ces auteurs ont signalé que le composé $Na\,AlF_4$ est très instable à l'état solide, ce qui justifie la grande difficulté que l'on a lorsqu'on essaie de déterminer la condition d'obtention de ce composé à l'état solide (14). Par contre, il est certain que la molécule $Na\,AlF_4$ existe à l'état gazeux. Non seulement on a pu l'identifier par spectrométrie de masse (15) et par spectroscopie infrarouge (16, 17), mais on a pu retrouver également ses données thermodynamiques (18 - 20).

Comme le montre la figure (1), la cryolithe fond à 1282 K (1, 4). La fusion est accompagnée par la dissociation représentée par le schéma (1). Si la dissociation n'avait pas lieu, la cryolithe fondrait à 1415 K. ROLIN *et al.* (3) donnent les valeurs suivantes :

- température de fusion de la cryolithe dans l'état hypothétique : (1420 $\pm$ 5) K ;
- enthalpie de fusion : 93,9 kJ mol^{-1}.

Par analyse enthalpique différentielle, avec un microcalorimètre TIAN-CALVET, nous avons obtenu la valeur (+ 113 $\pm$ 5) kJ mol^{-1} pour l'enthalpie de fusion de la cryolithe dans les conditions réelles. Ce

chiffre est très proche de celui de O'BRIEN et KELLEY (23) [+ 116 kJ mol^{-1}].

Compte tenu de ce qui est ci-dessus, on peut écrire :

$$H_{fus}\ (réel) = H_{fus}\ (hypo) + \alpha H_{dissoc}$$

où H_{dissoc} et α sont respectivement l'enthalpie et le coefficient de dissociation de la cryolithe. Le coefficient de dissociation α et par suite la constante d'équilibre de la réaction $AlF_6^{3-} \rightleftarrows AlF_4^- + 2\ F^-$ peuvent être calculés en supposant que les mélanges cryolithiques sont idéaux (1, 8, 12, 26). Dans ce cas, on peut confondre activité et concentration. Celle-ci peut être exprimée à l'aide de la fraction ionique. Alors, la constante d'équilibre k relative à la réaction (1) s'écrit :

$$k = \frac{a_{AlF_4^-}\ a_F^{2-}}{a_{AlF_6^{3-}}} = \frac{x_{AlF_4^-}\ x_F^{2-}}{x_{AlF_6^-}}$$

où a et x sont respectivement l'activité d'un ion et sa fraction ionique.

Si on désigne par α le coefficient de dissociation de AlF_6^-, on obtient par un calcul simple :

$$k = \frac{4\alpha^3}{(1 - \alpha)\ (1 + 2\alpha)^2}$$

Les valeurs de k et de α déterminées par différents auteurs sont concordantes (1, 8, 12). La constante d'équilibre k varie avec la température. A ce propos, la méthode proposée par FRANK *et al.* (12),

en utilisant les résultats des mesures de densité, est très intéressante. Avec cette méthode, on peut déterminer la constante d'équilibre à n'importe quelle température. Par la suite, en traçant la courbe $\ln k = f\ (1/T)$ (tableau 1), on peut déduire l'enthalpie de dissociation H_{dissoc} de AlF_6^{3-} à partir de la pente de cette courbe. Ainsi, FRANK *et al.* ont calculé H_{dissoc} et trouvé 92 kJ mol^{-1}. Remarquons que ces auteurs ont employé les fractions molaires en raisonnant sur la réaction :

$$Na_3AlF_6 \rightleftarrows Na\ AlF_4 + 2\ NaF \qquad (2)$$

TABLEAU I

$\frac{\text{Température}}{K}$	$\frac{1/T}{K^{-1}}$	k	-ln k	α
1273	$7,85.10^{-4}$	0,09	2,405	0,35
1303	$7,67.10^{-4}$	0,11	2,205	0,38
1348	$7,41.10^{-4}$	0,15	1,895	0,42
1373	$7,28.10^{-4}$	0,16	1,830	0,43

Il est évident qu'un apport de fluorure d'aluminium ou de fluorure de sodium a pour effet de déplacer l'équilibre (2) vers la droite ou la gauche. Actuellement, le diagramme d'activité du système $NaF-AlF_3$ est bien connu (9, 12, 26) (fig. 2). A l'aide de ce diagramme, la fraction ionique de chaque ion présent dans les mélanges cryolithiques peut être déterminée facilement. Aujourd'hui, il est admis que seuls les ions AlF_6^{3-}, AlF_4^-, F^-, Na^+ sont présents dans les mélanges cryolithiques. Il est intéressant de connaître la concentration de ces espèces (exprimée en molarité) dans les mélanges acides (riches en AlF_3)

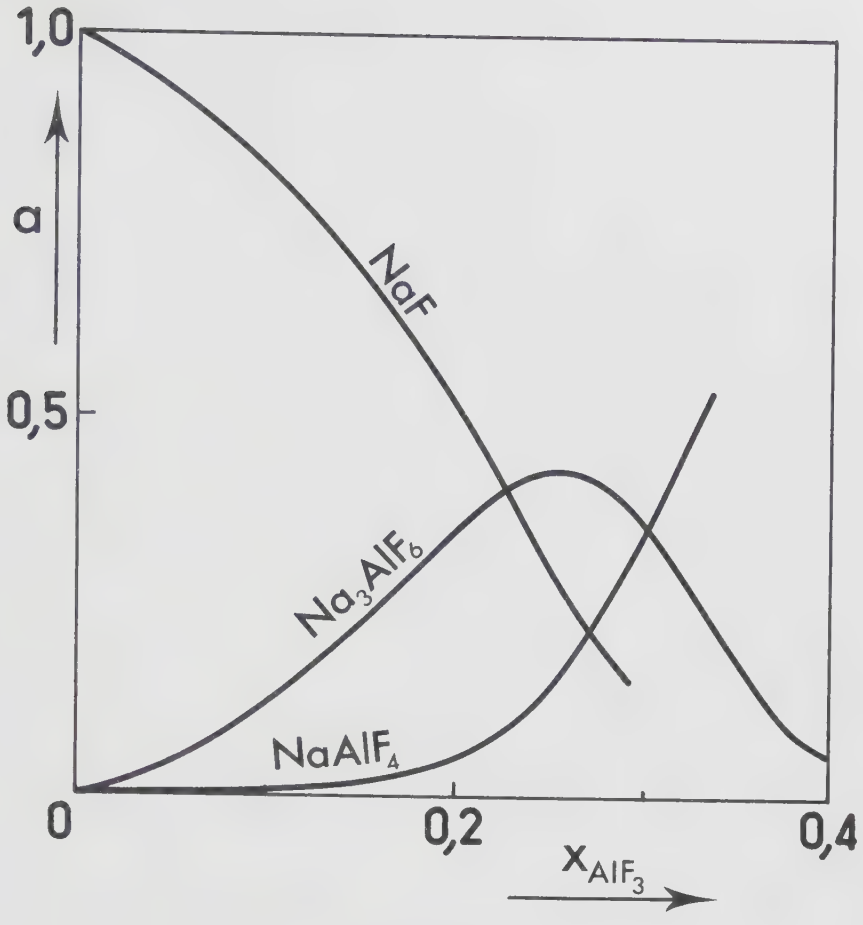


Figure 2

Diagramme d'activité relatif à la réaction

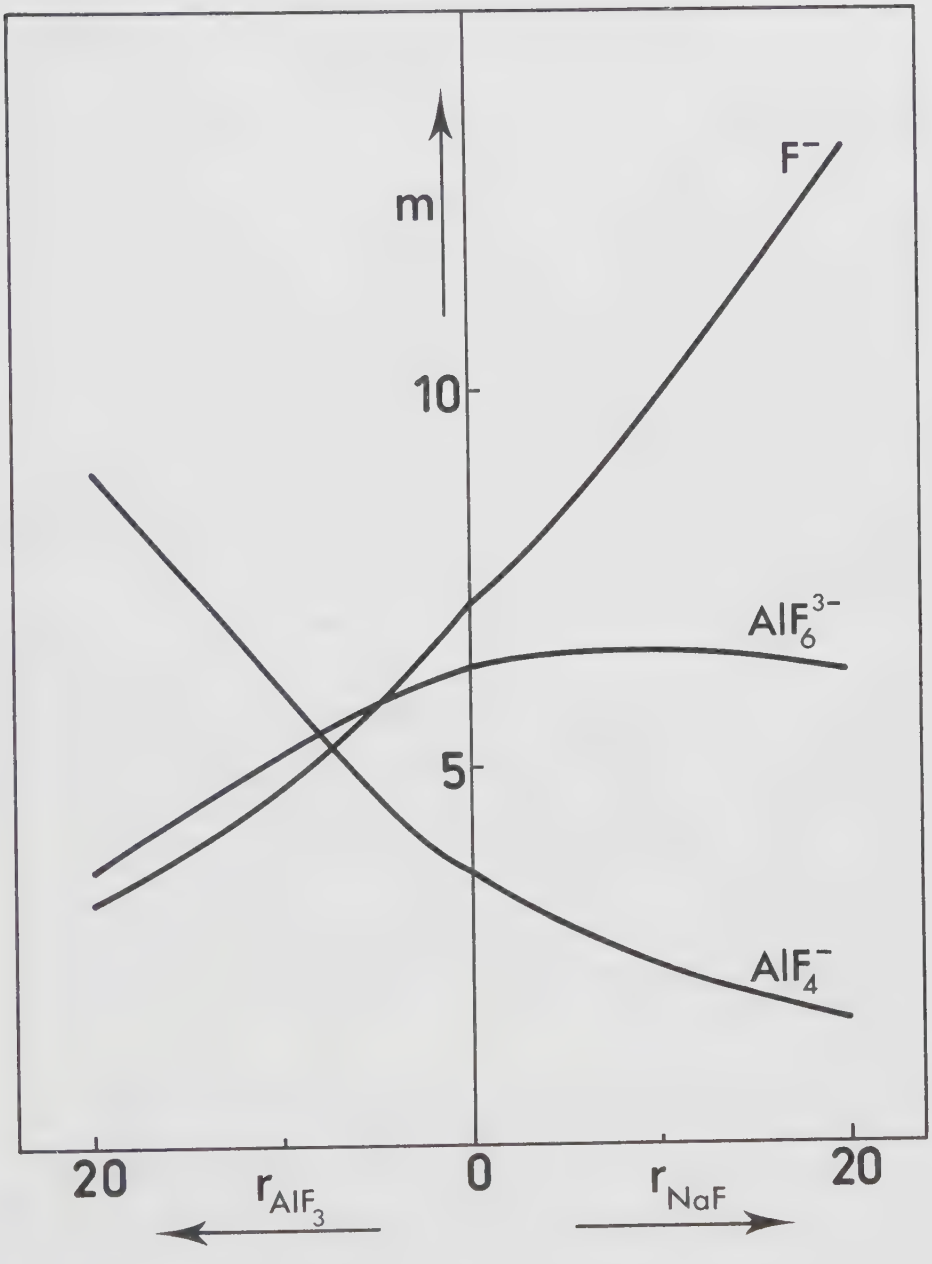
$$Na_3AlF_6 \rightleftarrows NaAlF_4 + 2\ NaF$$

ou basiques (riches en NaF) en tenant compte de la constante d'équilibre relative à notre température de travail ($k_{1290\ K} = 0,1$). La fig. 3 illustre les résultats de calculs faits par SAGET (28) qui a travaillé à une température très proche de la nôtre (1288 K). On constate que la concentration en ions F^- varie suivant que le mélange est acide ou basique. Pour le couple AlF_6^{3-}/AlF_4^-, AlF_6^{3-} est un donneur d'ions F^- et AlF_4^- est un accepteur. Par contre, ce dernier devient un donneur de F^- dans le couple

Figure 3

Molarité des espèces dans les mélanges

Na_3AlF_6 + NaF et Na_3AlF_6 + AlF_3 à 1288 K (28)


m
10
5
F⁻
AlF₆³⁻
AlF₄⁻
20
r AlF3
0
r NaF
20

AlF_4^-/AlF_3.

Pour caractériser le milieu, certains auteurs utilisent la notion de pF (15, 28, 29) comme on utilise la notion de pH en milieu aqueux.

II. INFLUENCES DES ADDITIFS

Nous avons vu précédemment comment un apport de fluorure de sodium ou de fluorure d'aluminium peut modifier la structure des mélanges cryolithiques. Dans l'industrie de l'aluminium, certains produits fluorés autres que NaF et AlF_3 sont également ajoutés aux bains cryolithiques. Ces produits fluorés exercent une grande influence sur la cinétique de dissolution de l'alumine ; nous aborderons ce sujet plus loin.

Les additifs fluorés abaissent la température de fusion des mélanges cryolithiques (30 - 34). C'est un point très intéressant sur le plan industriel car on peut ainsi produire l'aluminium par l'électrolyse à température inférieure à 1282 K (fig. 4), éviter ainsi certains problèmes technologiques et économiser une grande quantité d'énergie.

D'autre part, on ne doit pas oublier qu'au fond des cuves d'électrolyse, l'aluminium métallique liquide obtenu joue le rôle de cathode. Un phénomène "d'inversion" peut se produire dans les cuves si l'équilibre de densité des composants du bain n'est pas bien assuré. Là encore, certains additifs fluorés ont pour effet de modifier la densité du mélange cryolithique et de permettre à celui-ci de rester au-dessus de la nappe d'aluminium liquide.

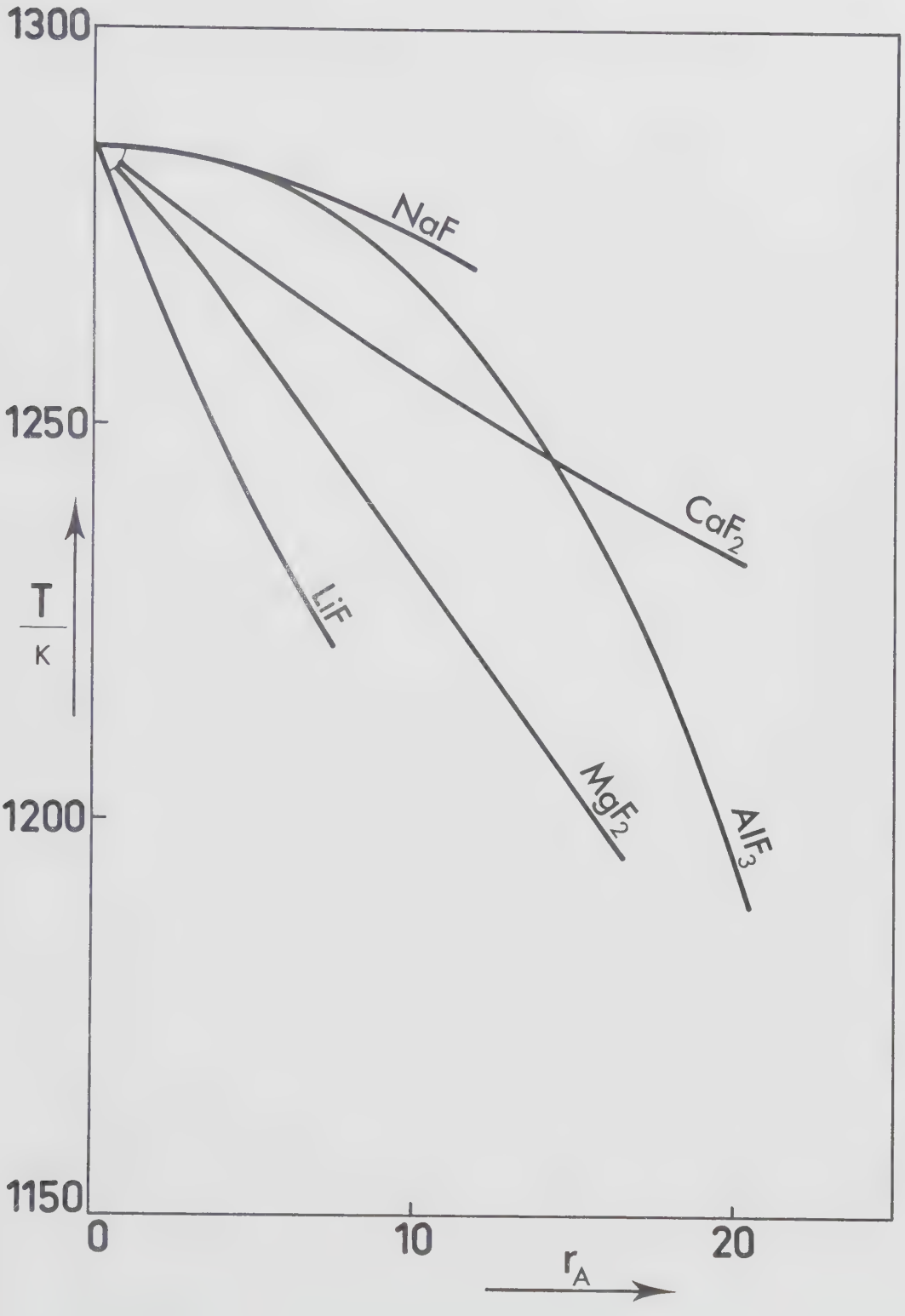


Figure 4

Influence de divers additifs sur la température de fusion des mélanges cryolithiques

On voit sur la figure (5) l'influence de quelques fluorures sur la densité du mélange cryolithique.

Une certaine quantité d'aluminium trouvée au fond de la cuve électrolytique peut se dissoudre dans la cryolithe fondue. La solubilité de l'aluminium dans la cryolithe suscite de nombreuses controverses. Elle varie de 0,1 % à 1,5 % en masse suivant les auteurs (9, 21, 22, 39-42). En tout cas, la plupart des chercheurs sont d'accord sur le fait que la solubilité de l'aluminium dans la cryolithe diminue avec la température. Donc, la présence de fluorures influence indirectement ou directement la solubilité de l'aluminium.

En ce qui concerne les propriétés électriques des bains cryolithiques, de nombreux travaux de mesure de conductivité électrique ont été réalisés (12, 32, 36-38). Cette conductivité varie en fonction des différents additifs fluorés comme le montre la figure 6 (36-38).

Enfin, on devrait connaître également l'influence des additifs fluorés sur l'enthalpie de dissolution de l'alumine afin de pouvoir déterminer le degré de refroidissement des cuves électrolytiques lorsque l'on charge ces dernières en alumine. Le refroidissement des cuves lors de leur chargement est un des problèmes très importants pour les fabricants de l'aluminium : ne voit-on pas parfois une cuve "figée" perturber toute une série de cuves.

De ce qui précède, on a pu constater l'importance du rôle des additifs fluorés dans la marche des cuves électrolytiques. L'introduction de ces produits déplace les équilibres chimiques concernant la dissociation de la cryolithe. Aussi la détection des effets thermiques dus à ces déplacements d'équilibres peut-elle nous donner des informations précieuses pour la recherche de la structure des bains cryolithe-alumine et éventuellement pour le mécanisme de dissolution de l'alumine. Jusqu'à

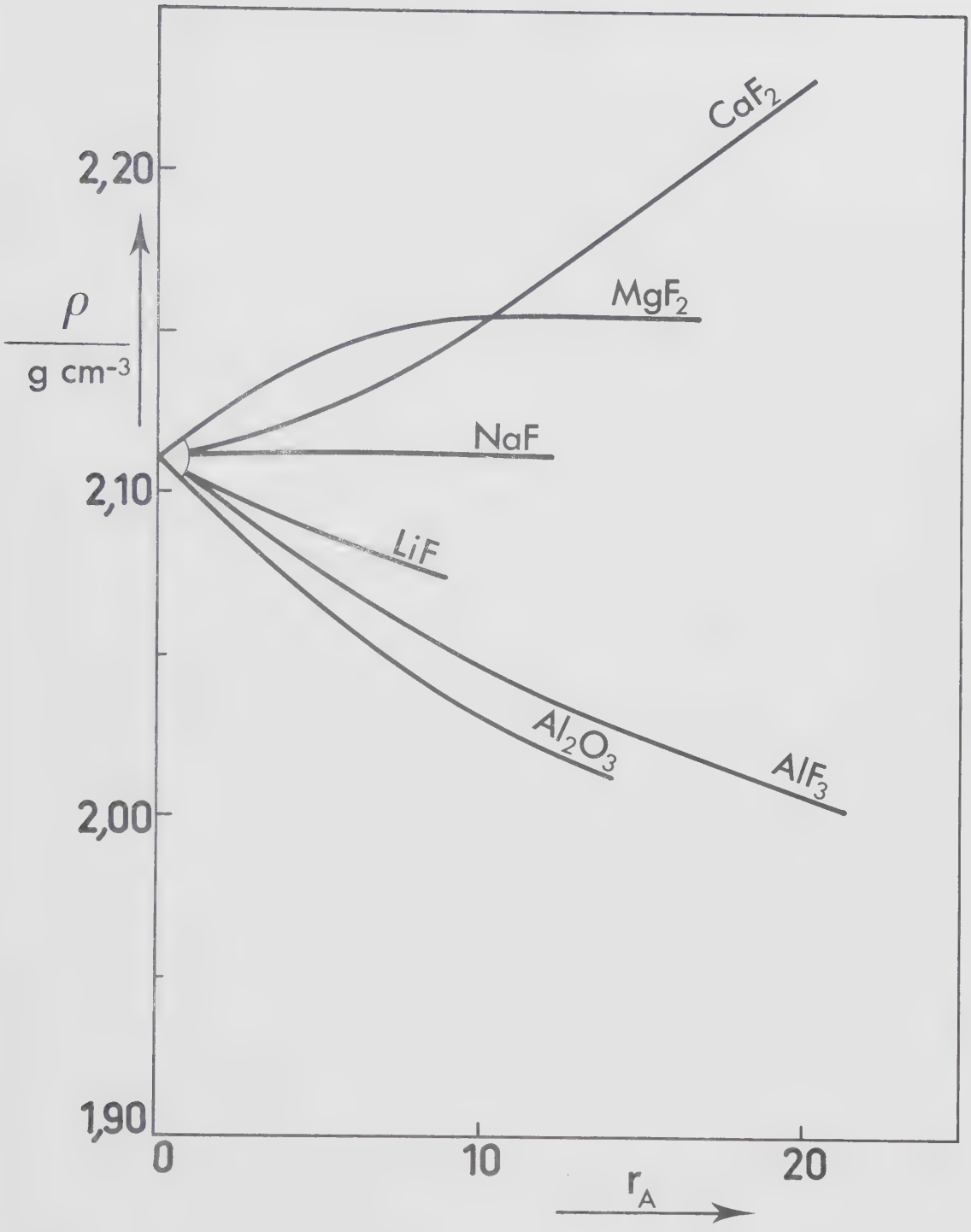
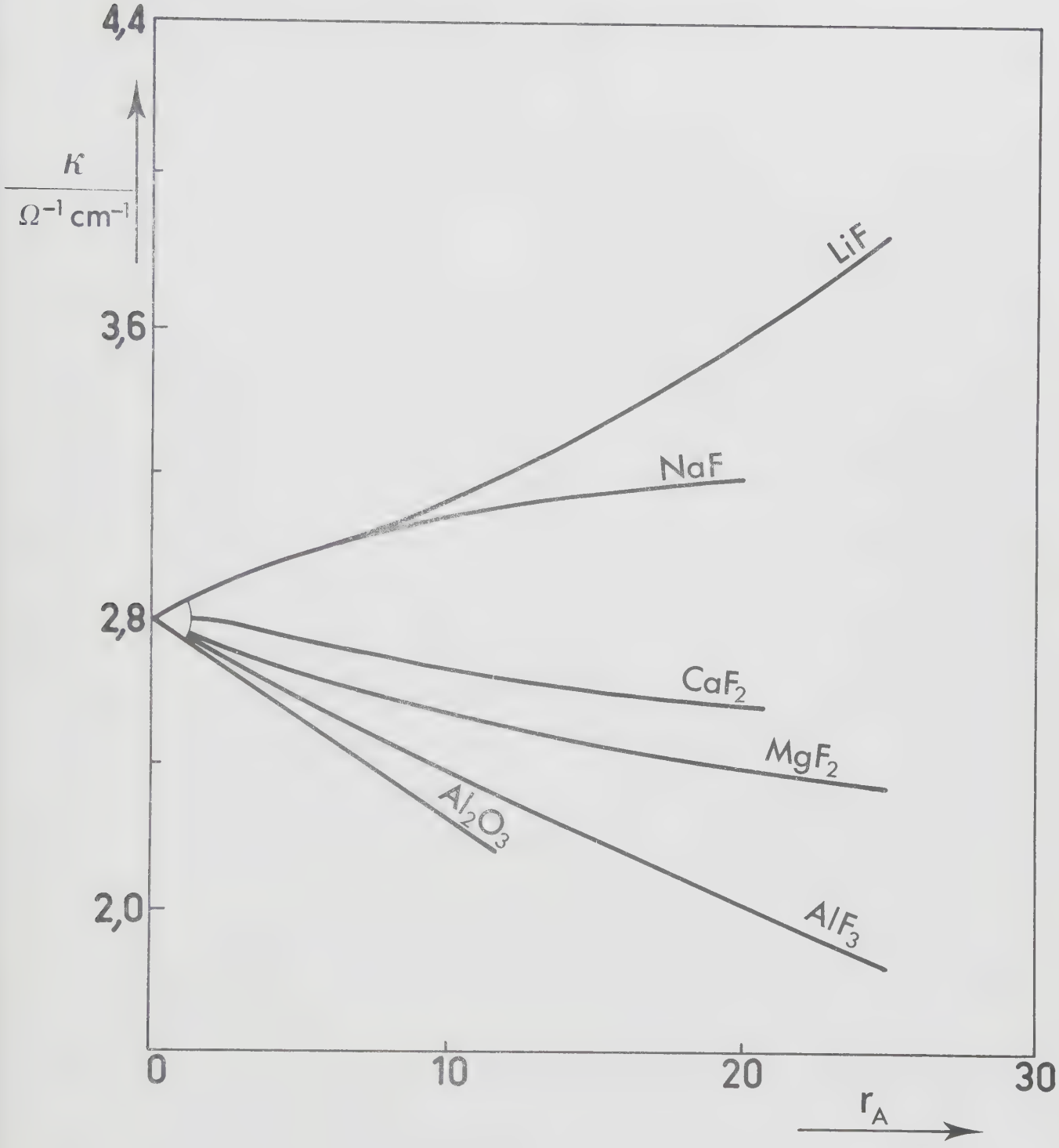


Figure 5

Densité des mélanges cryolithiques à 1273 K

Figure 6

Conductivité électrique des mélanges cryolithiques à 1273 K


4,4
κ
Ω⁻¹ cm⁻¹
3,6
2,8
2,0
LiF
NaF
CaF2
MgF2
Al2O3
AlF3
0
10
20
30
rA

présent, nous n'avons que peu d'informations sûres sur ce sujet. L'étude par microcalorimétrie de l'influence des additifs sur l'enthalpie de dissolution de l'alumine présente ainsi un double intérêt, théorique et appliqué.

III. SYSTEME CRYOLITHE-ALUMINE

Comme nous l'avons vu précédemment, grâce à des recherches très poussées et à la collaboration de divers laboratoires, les propriétés thermochimiques de la cryolithe, en particulier la structure de celle-ci, sont relativement bien connues à l'heure actuelle. Par contre, lorsqu'on veut étudier le système cryolithe-alumine, le problème devient beaucoup plus complexe. Il est intéressant de connaître la structure des mélanges cryolithe-alumine et ensuite, le mécanisme de dissolution de l'alumine dans les solutions cryolithiques. Mais où en sommes-nous actuellement ?

En ce qui concerne les études effectuées sur les propriétés thermodynamiques du système cryolithe-alumine (notamment les activités), on peut dire que les résultats obtenus sont relativement concordants. Au contraire, il existe encore d'importantes divergences sur la structure cryolithique et les valeurs de certaines constantes physicochimiques du mélange cryolithique.

1. DIAGRAMME PSEUDO-BINAIRE CRYOLITHE-ALUMINE

Le diagramme de phases du système cryolithe-alumine présente un eutectique simple selon plusieurs auteurs (4, 30, 31, 43, 44). Les auteurs l'ont étudié par plusieurs méthodes (satination, rayons X ...). Les résultats de la détermination du liquidus, du côté riche en cryolithe,

s'accordent au degré près, alors que du côté riche en alumine, le liquidus reste encore mal déterminé. Ce diagramme de phases (fig. 7) est rappelé par ROLIN (45). Le point eutectique se situe à (10,5 ± 0,5) % en masse d'alumine et (1235 ± 1) K.

2. PARTICULES EXISTANT DANS LES SOLUTIONS CRYOLITHE-ALUMINE

L'alumine se dissocie en ions. La connaissance du schéma de dissociation de l'alumine est indispensable pour interpréter le mécanisme de dissolution et les processus d'électrolyse.

DARMOIS et ROLIN (46-49) ont été les premiers à étudier l'état ionique ou moléculaire des différents solutés (fluorure, oxyde, chlorure) dans la cryolithe fondue par cryométrie à hautes températures. En utilisant la loi cryométrique limite de RAOULT, valable pour les solutions salines aqueuses et pour les sels fondus, ces auteurs ont pu déterminer le nombre de particules étrangères à celles du solvant que donne une molécule dissoute. En effet, à dilution infinie, ν, le nombre de particules étrangères à celles du solvant est donné par la formule limite :

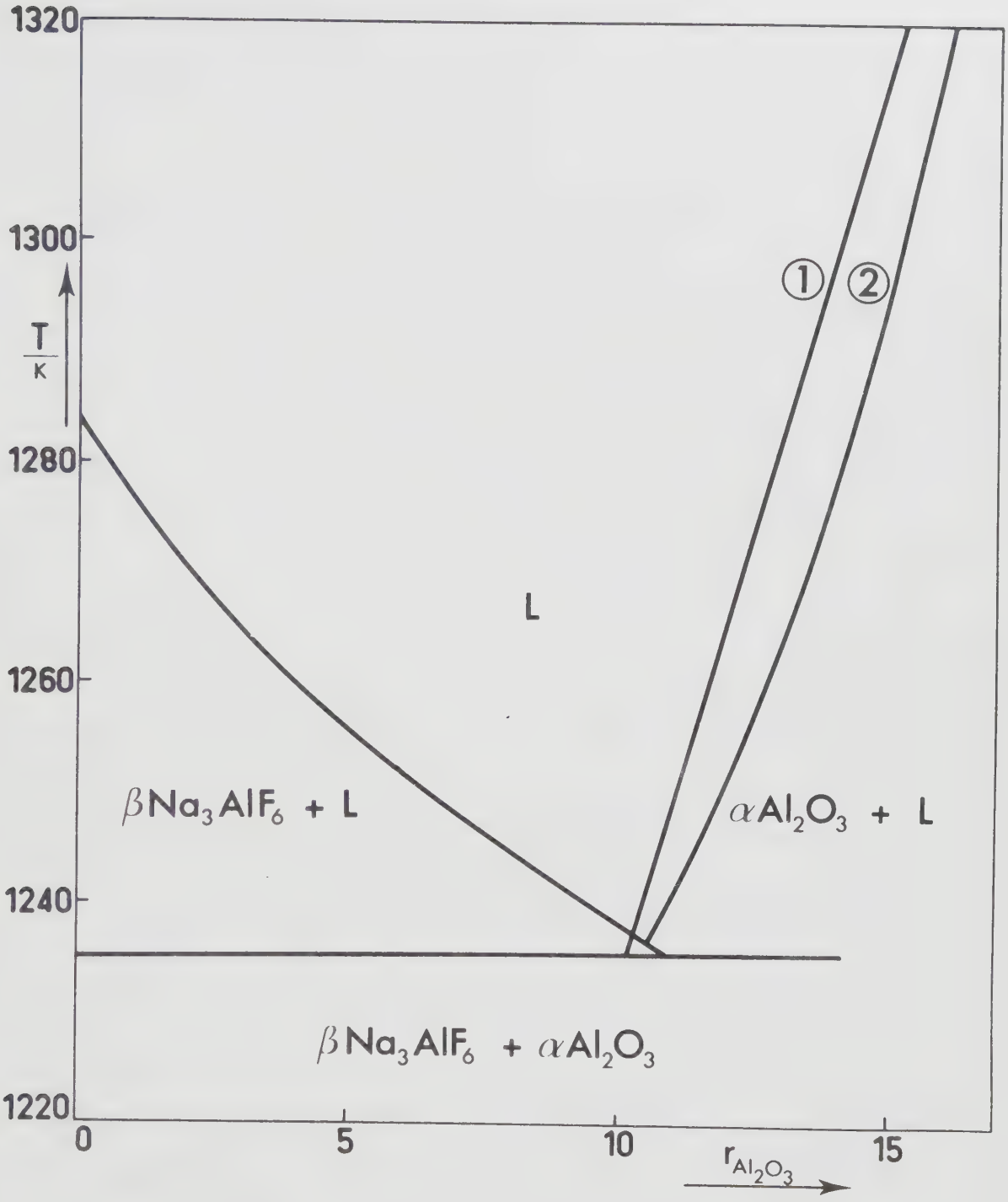
$$\nu = \text{Lim.}\ \frac{1}{K}\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{m \to o}$$

où K, m et Δt sont respectivement la constante cryométrique du solvant, la molarité du soluté et l'abaissement du point indifférent du solvant. D'après de nombreux travaux de recherches, ces auteurs ont conclu que l'alumine comme la plupart des oxydes est ionisée en milieu cryolithique. Mais cette ionisation n'est que partielle. L'alumine donne trois particules à dilution infinie. Le nombre de particules diminue rapidement avec la teneur en alumine et est égal à 2 lorsque la concentration

Figure 7

Diagramme de phases du système Na_3AlF_6 - Al_2O_3 (45)

Courbe 1 : méthode de saturation
Courbe 2 : méthode visuelle


1320
1300
1280
1260
1240
1220
T/K
①
②
L
βNa3AlF6 + L
αAl2O3 + L
βNa3AlF6 + αAl2O3
0
5
10
15
rAl2O3

en alumine atteint 5 % en masse. L'évolution de la dissociation de l'alumine en fonction de sa concentration n'est pas contestée. Par contre, les chiffres donnant le nombre de particules, lorsque l'on s'éloigne de la dilution infinie, sont hasardeux. Ces chiffres varient de 1,2 à 2.

L'identification des particules provenant de la dissociation de l'alumine dans la cryolithe fondue a suscité de nombreuses controverses. Certains auteurs prétendent qu'il n'y a pas de combinaisons entre les particules provenant de l'alumine et celles qui proviennent de la cryolithe (50-52). S'appuyant sur ses résultats cryométriques, ROLIN a proposé le schéma suivant :

$$Al_2O_3 \rightarrow AlO_2^- + AlO^+$$

A fortes dilutions, l'ion AlO^+ s'ionise pour donner Al^{3+} et O^{2-}. Un schéma analogue a été proposé par NICOLLIN *et al.* (53) :

$$2Al_2O_3 \rightarrow 2\ AlO^+ + Al_2O_4^{2-}$$

$$Al_2O_4^{2-} \rightleftarrows 2\ AlO^+ + 2\ O^{2-}$$

Avec des valeurs de l'enthalpie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe, très différentes des nôtres comme nous le verrons plus loin, NICOLLIN (50) a calculé le coefficient de dissociation de l'alumine. Ce coefficient diminue quand la teneur en alumine augmente. Les conclusions de ROLIN sur l'ionisation de l'alumine, comme la plupart des oxydes, dans les milieux salins fondus ont été confirmées par PETIT (54) et ZARZICKI (55, 56) dans leurs études cryométriques. Mais selon PETIT *et al.* (57, 58), il y aurait une polymérisation des ions AlO^+ provenant soit de l'alumine, soit des combinaisons entre les ions tels que AlO_2^-

et Al^{3+}. Pour ces auteurs, l'ion $(Al_2O_2)^{2+}$ est la seule forme convenable en milieu cryolithique. Ces ions sont solvatés par les ions F^- pour donner les molécules $Al_2O_2F_2$. Le schéma ci-dessous a été imaginé par ces auteurs :

$$1/3\ [Al_2O_3 + Na_3AlF_6] \rightarrow (AlOF_2)^- + Na^+ \rightarrow 1/2Al_2O_2F_2 + F^- + Na^+$$

Autrement dit, dans la solution cryolithique $Al_2O_2F_2$ peut se trouver sous forme $AlOF_2^-$. De toute façon, il est très peu probable de trouver les ions Al^{3+} ou O^{2-} non combinés dans les milieux tels que cryolithe-alumine (11, 25, 59, 60). Leur absence est-elle seulement due à une réaction avec l'avec l'alumine pour former les ions AlO^+ selon le schéma (51) ? :

$$Al^{3+} + Al_2O_3 \rightleftarrows 3\ AlO^+$$

ou y-a-t'il une autre explication ? Il est évident qu'avec les seuls résultats cryométriques, on ne peut pas trouver une solution satisfaisante concernant la structure des mélanges cryolithe-alumine.

De nombreux auteurs se penchent sur d'autres méthodes expérimentales. Ainsi, des mesures de viscosité, de conductivité, de densité, etc. ont été entreprises. La viscosité des solutions cryolithe-alumine croît avec la teneur en alumine. L'augmentation de la viscosité pourrait être interprétée par l'accumulation d'ion AlO_2^- et AlO^+ (59), mais également par la formation des complexes oxyfluorés, ce qu'ont proposé plusieurs auteurs. Le tableau ci-dessous regroupe quelques exemples :

Nature des ions ou des molécules	Auteurs
$AlOF_2^-$	FRANK et FOSTER (11)
$AlO_2F_2^{3-}$	FORLAND *et al.* (25, 26), FRANK *et al.* (11)
$Al_2O_2F_4^{2-}$	TREADWELL Cité par ROLIN (27)
$AlOF_x^{1-x}$ (x = 5 et x = 3)	GRJOTHEIM (65), REY (5)
$Al_2O_2F_2$	PETIT *et al.* (57, 58)
$Al_xF_yO_z^{(y + 2z - 3x)^-}$	BRYNESTAD *et al.* (64)

Si on admet qu'à dilution infinie, l'alumine produit trois particules étrangères à celles du solvant, on doit rejeter l'idée d'une formation d'ions oxyfluorés *contenant plus de deux atomes d'oxygène.* Mais la formation d'ions complexes oxyfluorés dans les bains cryolithiques n'est pas en contradiction avec l'analyse physico-chimique. L'augmentation de la viscosité de la cryolithe en présence de l'alumine prouve qu'il se forme dans le mélange des groupements plus complexes que dans la cryolithe pure.

IV. CONCLUSION

Le nombre et l'importance des travaux de recherches cités ci-dessus montrent combien le problème de l'électrométallurgie de l'alumine est complexe et étendu. On ne peut prétendre résoudre ce problème par une seule méthode expérimentale quelle qu'elle soit. Par contre, des mesures précises concernant le système cryolithe-alumine sont indispensables si on veut contribuer d'une façon efficace à la recherche d'une solution du problème concernant la structure des mélanges cryolithe-alumine et le mécanisme de dissolution de l'alumine.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

I. APPAREIL DE MESURE : Microcalorimètre Tian-Calvet

Le microcalorimètre Tian-Calvet est en principe un appareil spécialement bien adapté à la détermination des enthalpies partielles et des capacités calorifiques, grandeurs indispensables aux thermodynamiciens, ou des chaleurs différentielles $\frac{\partial Q}{\partial t}$ (t = temps), qui intéressent les cinéticiens.

Compte tenu de leurs définitions,

$$\bar{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,\ T,\ n_j} \qquad c_{P_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\ n_i}$$

et des méthodes traditionnelles d'approche, on conçoit qu'une incertitude, même faible sur la fonction enthalpique H, puisse entraîner une erreur importante sur ses dérivées partielles par rapport à la concentration (n_j est le nombre de moles du constituant j) ou par rapport à la température T.

En disant cela, nous pensons particulièrement à la méthode des tangentes couramment utilisées pour accéder aux enthalpies partielles, mais

même avec une méthode aussi directe que la mesure calorimétrique d'un incrément enthalpique ΔH accompagnant une variation Δn_i de la composition de la solution, on peut faire une erreur non négligeable en assimilant $\frac{\Delta H}{\Delta n_i}$ à $\bar{h}_i$ (cela revient à confondre les pentes d'une sécante et d'une tangente à la courbe donnant H (fig. 8).

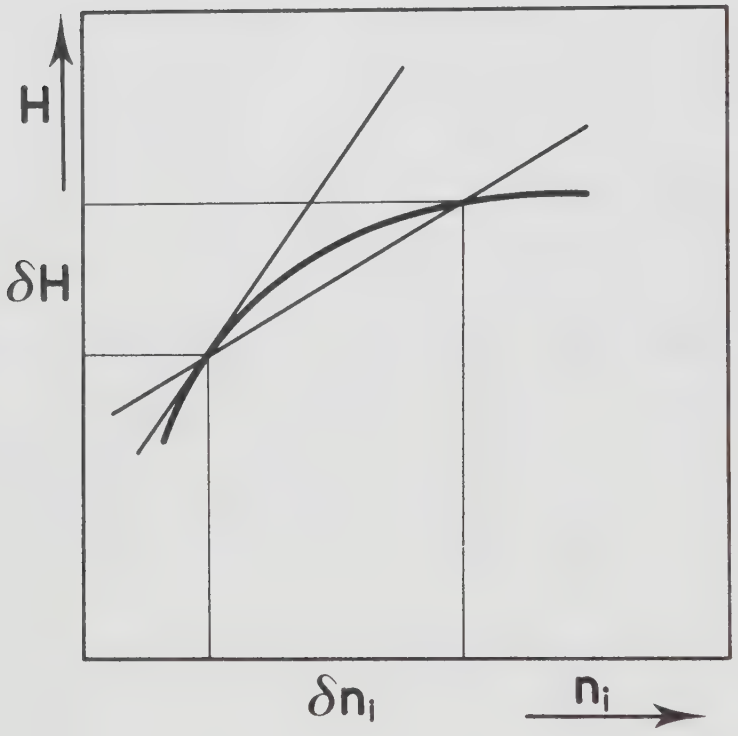


Figure 8

Fonction d'enthalpie H d'une variable n_i et le principe de détermination de l'enthalpie partielle $\bar{h}_i$ de l'espèce i

Pour une courbe donnée, l'erreur sera d'autant plus faible que le calorimètre utilisé sera plus sensible : en effet, pouvant détecter un ΔH plus petit, il sera possible d'utiliser un incrément Δn_i plus faible, de sorte que le rapport $\frac{\Delta H}{\Delta n_i}$ sera plus voisin de la définition $\frac{\delta H}{\delta n_i}$ de la grandeur cherchée.

Pour toutes les mesures d'enthalpie de dissolution, nous avons utilisé le microcalorimètre isotherme (66) Tian-Calvet, abondamment décrit dans la littérature (67, 68), de sorte que nous serons volontairement très brefs à son sujet.

DESCRIPTION ET PRINCIPE

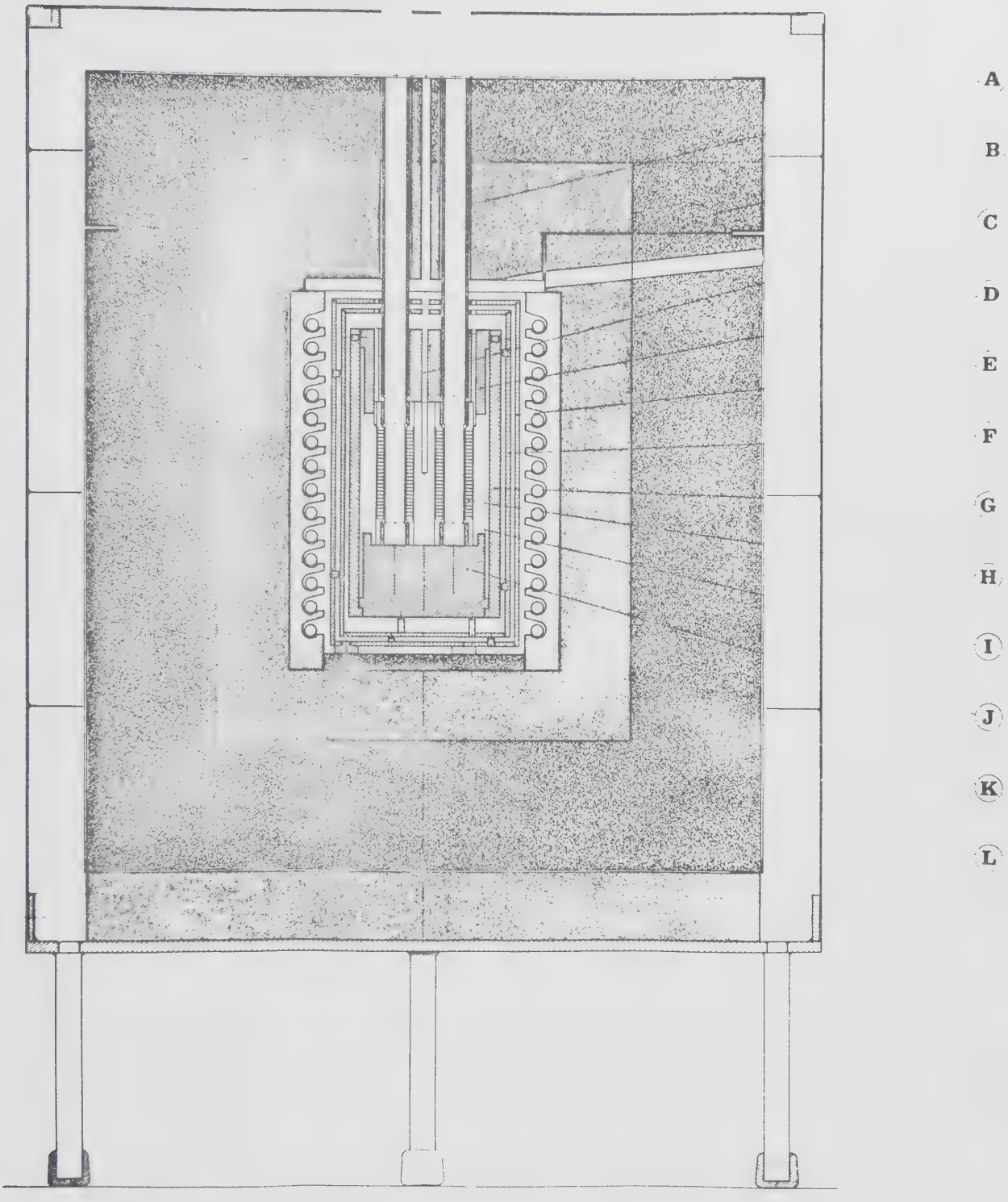
Le microcalorimètre Tian-Calvet est constitué de l'association de deux piles thermoélectriques (témoin et laboratoire) (fig. 9). Ces deux éléments sont montés en opposition. Ainsi, toute perturbation thermique d'origine extérieure agira simultanément sur les piles témoin et laboratoire et les forces électromotrices produites se neutraliseront. Chaque pile thermoélectrique comporte deux enceintes, l'une interne et l'autre externe. Les deux enceintes sont reliées radialement entre elles par des thermocouples en platine-platine rhodié à 13 %. Le nombre de thermocouples est de 400 pour chaque pile. De ce fait, un effet thermique, même très faible sera détecté. Mais au lieu de mesurer une certaine quantité de chaleur, nous enregistrerons *un flux thermique*.

La disposition régulière et l'identité aussi parfaite que possible des thermocouples font qu'en régime permanent, la force électro-motrice produite est proportionnelle au flux de chaleur qui traverse la paroi de l'enceinte interne, quelle que soit la distribution des températures à l'intérieur et à la surface du récipient. Nous avons donc une véritable intégration du flux thermique.

Figure 9

Coupe d'un microcalorimètre à hautes températures,

A. Tube en alumine
B. Couvercle supérieur réfractaire
C. Sonde de détection de la température
D. Bloc supérieur en alumine équirépartiteur de la chaleur
E. Enceinte externe
F. Enceinte intermédiaire
G. Enceinte interne
H. Pile thermoélectrique
I. Bloc intermédiaire
J. Bloc inférieur
K. Réfractaire du four
L. Cuve extérieure


A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L

L'appareil permet également d'étudier la cinétique des phénomènes énergétiques.

L'équirépartition des températures, à un millième de degré près, sur les deux éléments thermoélectriques opposés, est assurée en logeant ces derniers symétriquement dans un bloc d'alumine fritée. Ce bloc est disposé entre deux autres blocs d'alumine. Ceux-ci jouent le rôle d'un thermostat. L'ensemble est plongé dans un four électrique.

II. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1. ENREGISTREMENT DES THERMOGRAMMES

Un effet thermique, même très faible, dégagé ou absorbé modifie la température des soudures internes, produisant ainsi un courant dans la pile thermoélectrique qui est reliée au galvanomètre. L'enregistrement de la tension ainsi produite, proportionnelle au débit thermique, constitue le thermogramme qui est fonction de la cinétique du phénomène.

De la surface comprise entre la courbe et la ligne de base, nous déduisons la quantité de chaleur mise en jeu dans la cellule laboratoire à l'aide d'un étalonnage convenable.

L'enregistrement des effets thermiques produits est assuré par un système comprenant un galvanomètre à miroir et un suiveur de spot photodyne SEFRAM.

2. REGULATION DE TEMPERATURE

La régulation électronique, qui offre également la possibilité d'une programmation de température, maintient cette dernière constante avec

une précision supérieure à 10^{-2} K. L'élément détecteur est une sonde de platine placée dans le bloc isotherme. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié à 13 % at. de rhodium.

3. TECHNIQUE DE MESURE DE L'ENTHALPIE DE DISSOLUTION

Pour effectuer la dissolution, nous faisons tomber l'échantillon dans la cryolithe fondue.

Du fait de la tension de vapeur élevée de la cryolithe liquide à la température qui nous intéresse, la méthode habituelle de chute sous débit d'argon (69) a dû être abandonnée. Les quantités de vapeur de cryolithe entrainées par le gaz perturbent à la fois la détermination de la composition du bain et l'enregistrement thermique. La première étape de nos travaux a consisté à rechercher les moyens de protection contre l'attaque par la cryolithe du microcalorimètre qui est constitué principalement d'éléments en alumine.

A. Système de chute (fig. 10)

Le creuset laboratoire D dans lequel se produit le phénomène de dissolution, se trouve au fond d'une canne en silice de 16 mm de diamètre externe et de 13 mm de diamètre interne. A l'intérieur de celle-ci a été placée une autre canne de 4 mm de diamètre intérieur. Cette deuxième canne sert à guider les billes d'alumine (de 3,5 mm de diamètre) lors de leur chute. Cependant, la silice résiste mal aux chocs thermiques et à l'action des vapeurs de cryolithe. Au bout d'une journée, la canne en silice se détériore complètement, ce qui élève le coût des expériences, aussi, notre premier souci a consisté à trouver un matériau résistant à la fois à l'oxydation et à la cryolithe fondue pour remplacer la silice et pour éviter ainsi la purge à l'argon, opération qui ne se fait pas dans la pratique. En

effet, dans les usines d'électrométallurgie de l'alumine, la surface du bain cryolithique est au contact de l'air.

Parmi les matériaux résistant relativement à la fois à l'oxydation et à l'attaque de la cryolithe fondue, se trouvent le platine et le palladium dont le prix est très élevé.

A part eux, on trouve l'inconel et le graphite. La fragilité du graphite ne nous permettait pas de l'utiliser pour fabriquer des cannes d'un mètre de long. Quant à l'inconel que nous avons adopté, il résiste bien à l'attaque de la cryolithe fondue, mais s'oxyde plus ou moins vite, ce qui nous a obligés de travailler sous pression d'argon.

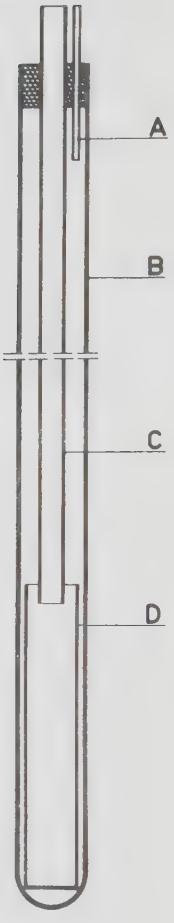


Figure 10

Dispositif calorimétrique

A : Entrée d'argon
B : Canne externe
C : Canne guide
D : Creuset

B. Les creusets laboratoires

Les creusets laboratoires utilisés sont en graphite, en carbone vitreux, en inconel, en alumine ou en nitrure de bore.

En l'absence d'aluminium liquide dans le solvant, nous avons pu utiliser les creusets laboratoires de graphite, de carbone vitreux ou d'inconel. Par contre, lorsqu'il s'est agit de nous approcher des conditions industrielles, c'est-à-dire en présence d'aluminium dans le bain cryolithique, nous avons alors utilisé les creusets laboratoires en nitrure de bore ou en alumine.

Nous avons remarqué qu'en contact avec le nitrure de bore ou l'alumine, l'aluminium liquide ne provoque aucun effet thermique dans la cel-

lule microcalorimétrique. Par contre, l'aluminium réagit avec le graphite, le carbone vitreux et l'inconel et des effets thermiques ont été détectés. La formation de carbure d'aluminium par réaction entre l'aluminium et le carbone constituant les creusets laboratoires en graphite et en carbone vitreux a été vérifiée par DEWING (70) et SAGET (28). Le choix du creuset laboratoire dépend également de la forme de l'échantillon comme nous le verrons ci-dessous.

C. Les échantillons

Les échantillons sont sous forme de billes, de granulés ou de poudre.

La méthode de chute n'est plus applicable dans le cas de l'alumine en poudre en raison de sa légéreté. Quant à la méthode sans chute, elle ne peut être utilisée non plus, puisque l'alumine sera fritée pendant le préchauffage et ces caractéristiques risquent de se modifier.

Pour pouvoir utiliser la méthode simple qui est la méthode de chute, nous avons utilisé des microcreusets en cryolithe qui constitue le solvant.

La cryolithe liquide se trouve au fond du calorimètre à 1290 K. Nous faisons tomber des microcreusets en cryolithe contenant de l'alumine (10 mg) dans la cryolithe liquide. Le creuset fond et libère l'alumine en poudre qui se dissout ensuite. Dans le calcul du bilan énergétique, nous tenons compte de la variation d'enthalpie de fusion de la cryolithe constituant le microcreuset. Nous tenons compte également du poids du microcreuset en cryolithe dans le calcul de la concentration en alumine.

Malheureusement, cette technique entraîne une certaine incertitude due au grand rapport d'énergie mise en jeu par le microcreuset de cryolithe et l'alumine. En effet, la quantité d'énergie relative à la fusion et à

l'échauffement du microcreuset est beaucoup plus élevée que celle nécessaire à la dissolution de l'alumine. Ainsi, la dispersion des résultats de mesures de l'enthalpie de dissolution de l'alumine est très grande, ce qui nous a amené à abandonner l'emploi des microcreusets en cryolithe.

Nous nous sommes orientés ensuite vers l'utilisation de microcreusets métalliques puisque l'enthalpie de fusion et la capacité calorifique des métaux sont relativement faibles.

Après de nombreux essais, nous avons constaté que l'argent ne réagit ni avec le graphite à 1290 K, ni avec la cryolithe liquide. Nous avons donc utilisé des microcreusets en argent de haute pureté pour l'étude thermodynamique des alumines en poudre. Les microcreusets en aluminium peuvent toutefois être utilisés à condition que le creuset laboratoire soit en nitrure de bore.

Lorsqu'on veut déterminer la variation de l'enthalpie ($H_T = \int_{300}^{1290\ K} CpdT$) de l'échantillon sous forme poudreuse, des microcreusets en platine sont utilisés. Dans ce cas, la matière constituant le creuset laboratoire peut être du graphite, du nitrure de bore, de l'inconel, etc.

D. Système permettant de maintenir une légère surpression d'argon (fig. 11)

Nous avons mis au point un système qui permet de maintenir dans les tubes laboratoire et témoin du calorimètre une légère surpression d'argon. Ce système a été suggéré par le Laboratoire des Recherches de Fabrication de Saint Jean de Maurienne de la Société Péchiney Aluminium.

Par un jeu de robinets, nous faisons le vide dans les deux cannes (laboratoire et témoin). Nous introduisons ensuite l'argon et le maintenons sous la pression correspondante au niveau du liquide dans le réservoir final.

Le premier réservoir joue le rôle d'une soupape de sécurité. Dans le cas où la pression diminue brusquement, le liquide passe dans ce réservoir et y reste, sans risque de pénétrer dans le microcalorimètre.

L'introduction de l'échantillon se fait sans trop perturber l'équilibre de pression à l'aide d'un "faux" robinet. En tournant le robinet d'un demi tour, nous introduisons l'échantillon dans le calorimètre avec une quantité négligeable d'air puisque notre système reste fermé pendant cette opération.

Le maintien de l'argon sous une légère surpression nous permet d'éviter également l'oxydation de l'appareillage et de l'échantillon à la température élevée où ils se trouvent.

4. ETALONNAGE DU MICROCALORIMETRE

L'étalonnage se fait soit par chute de cuivre ou d'argent (calorimétrie isotherme), soit par fusion d'argent ou de germanium (A.E.D.) ou bien par effet Joule.

A. Etalonnage par chute de cuivre ou d'argent

L'enthalpie du cuivre et de l'argent en fonction de la température est bien connue à l'état solide (71). Un échantillon de cuivre de 100 mg environ, maintenu à la température ambiante (300 K environ), est introduit dans le microcalorimètre par la méthode de chute. Au bout d'une demi-heure, il sera en équilibre thermique avec le calorimètre à Tc.

L'effet thermique correspondant se traduit par un thermogramme. Connaissant l'aire du thermogramme et l'énergie mise en jeu, nous pouvons en déduire la quantité d'énergie absorbée ou dégagée par unité d'aire.

Figure 11

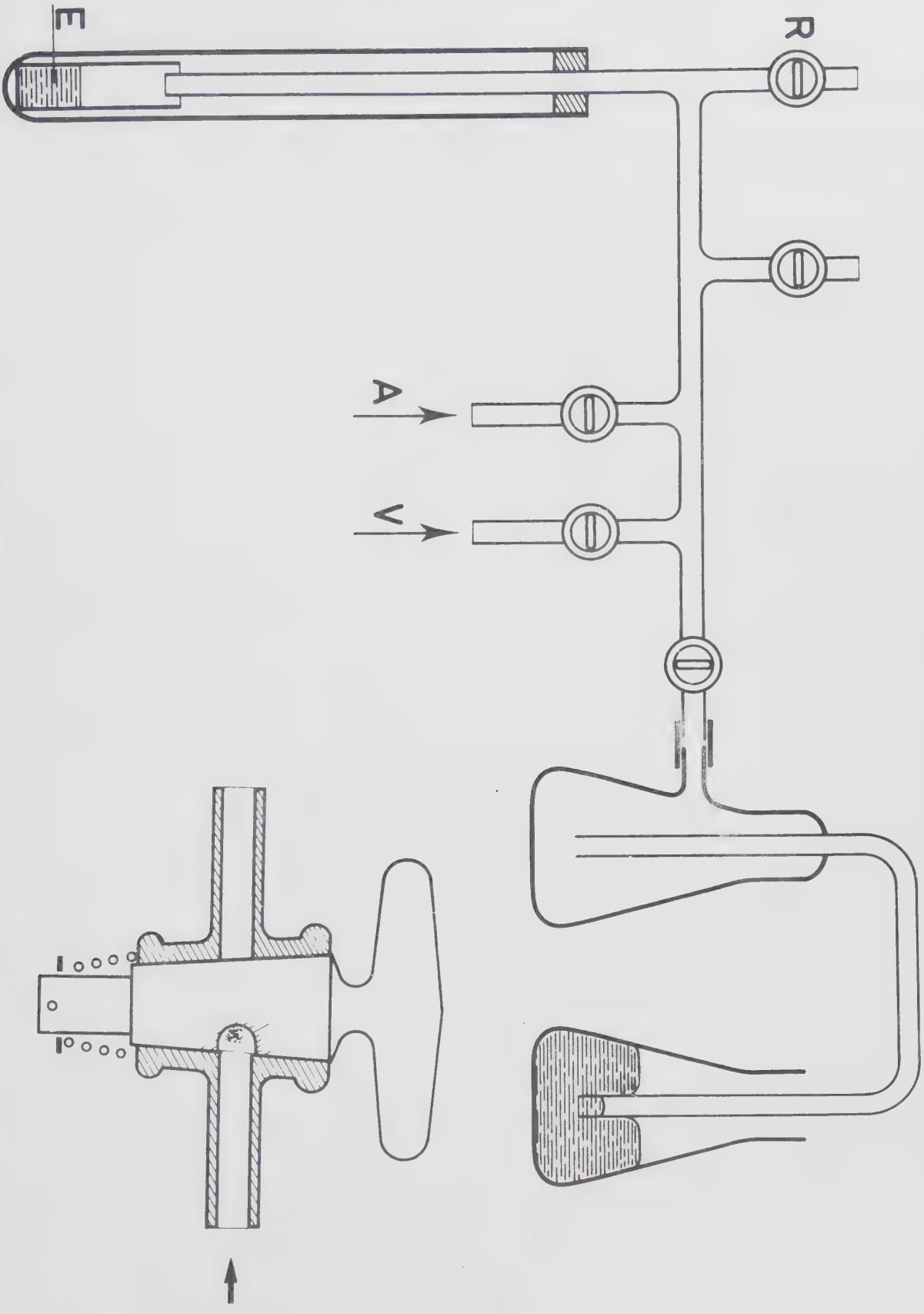
Système permettant de maintenir une surpression en argon dans la cellule calorimétrique.

R : "Faux robinet"

A : Arrivée d'argon

V : Pompe à vide

E : Solvant


E
R
A
V

B. Etalonnage par fusion d'argent et de germanium

Les températures de fusion de l'argent et du germanium sont respectivement 1234 K et 1210 K. Les enthalpies de fusion de ces deux éléments sont connues de façon précise, surtout pour l'argent. Nous les utilisons pour étalonner le microcalorimètre par la méthode d'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.).

TABLEAU II

Elément	T_{fus} en Kelvin	$\frac{h_{fus}}{(kJ\ mol^{-1})}$
Ag	1234	11,300 ± 0,400
Ge	1210	36,945

Lors de la fusion de ces deux éléments, les énergies mises en jeu se traduisent par des pics endothermiques. Pour chaque mesure, à une température bien déterminée et avec une vitesse choisie de déroulement du papier d'enregistrement, on obtient un paramètre d'étalonnage σ_T.

C. Etalonnage par l'effet Joule

Un fil résistant en platine est bobiné extérieurement sur un tube en alumine. Le diamètre de ce tube est assez faible pour qu'il puisse se loger à l'intérieur du creuset laboratoire.

L'effet produit lors de l'étalonnage est aussi semblable que possible, en grandeur et en cinétique, aux effets que nous voulons étudier. Cependant, c'est là la plus importante critique que l'on puisse faire à

l'étalonnage électrique, les signes de l'effet Joule et de l'effet de mélange ne sont pas les mêmes.

Mais, d'après les valeurs de σ_T obtenues par la méthode de chute de cuivre et par la méthode électrique, nous constatons que le comportement des piles est reversible ; c'est-à-dire que le sens du flux thermique n'intervient pas.

Nous utilisons des résistances de 15 Ω environ, alimentées par une alimentation stabilisée donnant une tension continue variant entre 0 et 50 volts. Un voltmètre numérique couplé avec une résistance étalon donne les intensités du courant.

Le temps de passage du courant est fixé d'avance à l'aide d'un chronomètre électrique couplé avec un ensemble de comparateurs. La valeur de σ_T est de l'ordre de 5.10^{-3} j/mm/s et $0,5.10^{-3}$ j/mm/s pour nos deux microcalorimètres.

Le paramètre d'étalonnage ne varie pas avec la température.

Nous avons constaté une légère variation de σ_T suivant la position des cannes dans les piles thermoélectriques. De ce fait, l'étalonnage a dû être réalisé à la fin de chaque série de mesures, si possible, sans changer la position des cannes.

III. PRINCIPE DE DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE DISSOLUTION

Au début d'une expérience, nous disposons un bain cryolithique dans un creuset en inconel ou en graphite à l'intérieur de la cellule laboratoire du microcalorimètre, à la température T_c fixée à 1290 K. A l'extérieur du calorimètre, nous plaçons une quantité convenable de soluté S à la température T_a (température de la salle, voisine de 300 K).

Au moment désiré, par l'intermédiaire d'une canne guide, nous faisons tomber dans le bain le produit à dissoudre. Lorsque la quantité de produit nécessaire pour atteindre la composition de la solution désirée est trop importante, nous faisons tomber l'échantillon par petites fractions. Ceci permet de ne pas faire subir au calorimètre de chocs thermiques défavorables à son exploitation.

Du début de l'expérience à la fin de l'enregistrement du thermogramme délivré par le calorimètre, l'ensemble du montage (fig.10) est maintenu sous une légère surpression d'argon, afin d'éviter toute contamination éventuelle du système par l'air.

La quantité de chaleur mise en jeu au cours d'une telle expérience provient d'une part de l'*échauffement* de l'échantillon de la température T_a à la température T_c, d'autre part de la dissolution, c'est-à-dire du passage du soluté solide en solution liquide à T_c. Le premier terme n'est autre que la différence d'enthalpie du soluté S solide entre T_a et T_c :

$$H_T\ (S) = H\ (S,\ T_c) - H\ (S,\ T_a) = \int_{T_a}^{T_c} Cp\ (S)\ dT$$

dans le cas où le soluté ne subit pas de transformation de première espèce entre T_a et T_c. Sinon :

$$H\ (S,\ T_c) - H\ (S,\ T_a) = \int_{T_a}^{T_{tr}} Cp\ (S,\ \alpha)\ dT + H_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_c} Cp\ (S,\ \beta)\ dT.$$

Quant au second, il correspond à la variation de l'enthalpie attachée à la transformation isotherme :

$$n\ (S,\ crist) + m\ (Na_3Al\ F_6,\ liq) \rightarrow \text{solution} + H_{diss}$$

Il vient :

$$H_{diss} = H_{fus}\ (S,\ T_c) + H_M$$

en sorte que l'enthalpie de dissolution est liée, d'une part à la chaleur Q mesurée, d'autre part à l'enthalpie de mélange H_M par les relations :

$$H_{diss} = Q - H_T\ (S) = H_{fus}\ (S,\ T_c) + H_M$$

Que l'on s'intéresse à l'enthalpie de dissolution ou à l'enthalpie de mélange (c'est cette dernière qui intéresse davantage lorsqu'on cherche des renseignements sur la structure des solutions cryolithiques, c'est la première, au contraire, lorsqu'on veut faire des calculs de bilan thermique), on voit que l'erreur sur le résultat final ne provient pas seulement de l'erreur sur la mesure calorimétrique, mais encore de l'erreur sur l'enthalpie de l'échantillon entre T_a et T_c.

Aussi, afin de s'affranchir de l'ensemble des erreurs associées à la chute de l'échantillon dans le calorimètre, peut-on réaliser un autre protocole expérimental.

On place le produit à dissoudre dans la cellule-laboratoire du microcalorimètre, dans une position au-dessus du bain cryolithique telle qu'il soit possible de le faire basculer dans le bain dès que l'équilibre thermique de l'ensemble est atteint, à la température T_c. Dans ces conditions, l'effet thermique Q' enregistré est dû à la seule dissolution. On a cette fois :

$$H_{diss} = Q' = H_{fus}\ (S,\ Tc) + H_M$$

Malheureusement, cette méthode présente un inconvénient si l'on ne peut empêcher la vapeur de cryolithe d'atteindre le soluté avant que l'équilibre thermique ne soit réalisé : pendant toute la période de stabilisation thermique, tout enregistrement est, en effet, voué à l'échec, de sorte qu'on perdrait la quantité de chaleur mise en jeu par ce début d'attaque.

Avec le montage que nous avons utilisé, nous n'avons constaté aucune variation de poids de l'échantillon pendant le temps nécessaire à cette stabilisation, ce qui laisse supposer que l'attaque est restée faible.

Comme la reproductibilité des résultats obtenus par deux méthodes est comparable (5 %), nous avons en définitive préféré utiliser la méthode de chute, plus facile à mettre en oeuvre sur le plan pratique.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

I. ENTHALPIE DE DISSOLUTION

L'alumine α, sous forme de billes (désignée par B α), est fournie par la compagnie PECHINEY ALUMINIUM. Les oxydes (Ga_2O_3, La_2O_3, B_2O_3, MgO, SiO_2), le fluorure de calcium sont des produits de KOCH-LIGHT en poudre, pastillés ou non. Les échantillons ont été calcinés à 600 K environ, avant leur utilisation, pour éviter l'humidité.

La première étape consiste à déterminer la variation d'enthalpie H de l'échantillon quand celui-ci passe de la température ambiante à la température du calorimètre. Pour cela, les creusets laboratoire et témoin vides se trouvent à la température du microcalorimètre (T_c = 1290 K). Un échantillon de 30 mg environ, maintenu à la température ambiante (300 K) est introduit dans le microcalorimètre par la méthode de chute. Au bout de vingt minutes, il est en équilibre thermique avec le microcalorimètre à la température T_c. L'effet thermique relatif à la variation d'enthalpie du soluté se traduit par un thermogramme sous forme de pic. Connaissant l'aire du pic (par planimétrie) et le paramètre d'étalonnage, nous pouvons en déduire la variation d'enthalpie du soluté utilisé. Les résultats des mesures de la variation d'enthalpie de l'alumine α par d'autres auteurs et par

nous-mêmes sont représentés par la figure 12. Sur cette figure, le point obtenu par nous résulte d'une trentaine de mesures. La reproductibilité

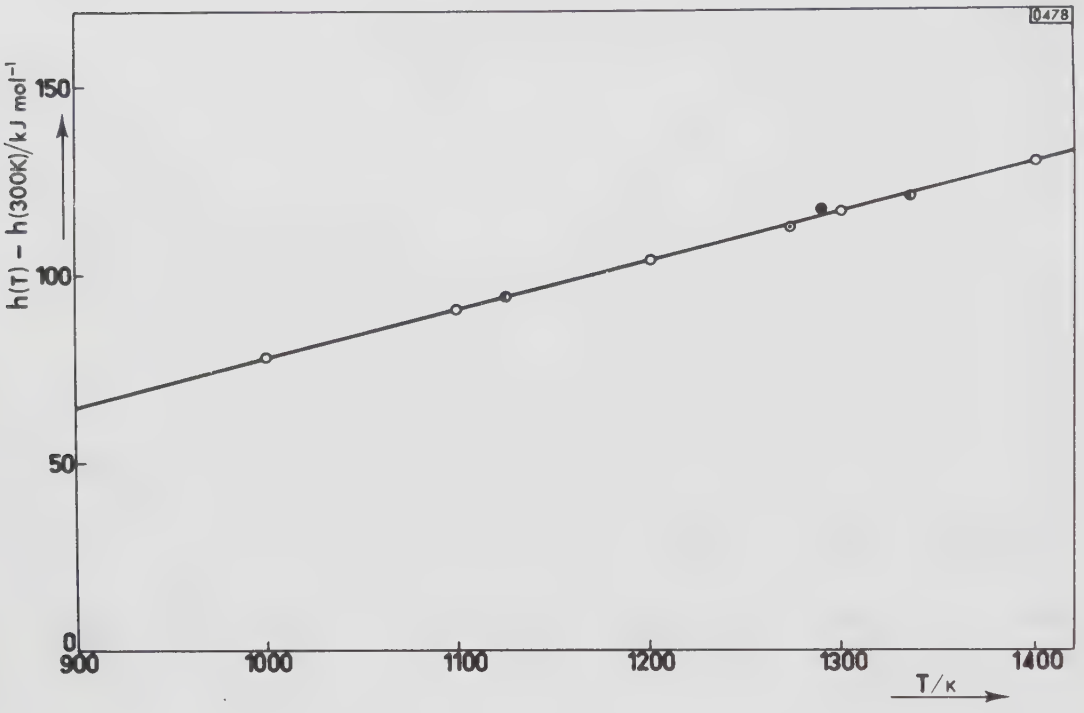


Figure 12

Enthalpie molaire de l'alumine α en fonction de la température.

○ JANAF (73)
◐ FERRIER *et al.* (74)
⊙ KELLEY (72)
● Ce travail

Les valeurs de la variation d'enthalpie des oxydes et du CaF_2 sont consignées dans le tableau ci-contre :

TABLEAU III

Echantillon	$H_{1290}-H_{300}$/(kJ mol^{-1})
B_2O_3	115 (73)
Ga_2O_3	118*
SiO_2	63*
MgO	48 (73)
CaF_2	75*

Dans l'étape de détermination de l'enthalpie de dissolution, les creusets laboratoires ont été remplis d'une même quantité de cryolithe afin d'avoir autant que possible la même capacité calorifique à l'intérieur des deux piles thermoélectriques. L'échantillon à dissoudre, préchauffé ou non, a été introduit ensuite dans le creuset laboratoire. Les thermogrammes obtenus en fonction de la concentration du soluté (Al_2O_3 dans ce cas) se présentent sous les formes indiquées par la figure 13.

Nous avons déterminé, à 1290 K, l'enthalpie de dissolution de l'alumine, de quelques oxydes et du fluorure de calcium dans la cryolithe à différentes concentrations. On trouve, dans l'annexe II, les résultats concernant les oxydes (B_2O_3, Ga_2O_3, La_2O_3, SiO_2, MgO) et le fluorure de calcium.

La figure 14 traduit graphiquement les résultats obtenus concernant l'alumine α par deux méthodes avec ou sans préchauffage. L'abscisse représente le pourcentage en masse (r) de l'alumine dans le bain cryolithique

---

* ce travail.

et l'ordonnée l'enthalpie de dissolution exprimée en kJ mol^{-1}.

Sur la figure 14, nous représentons également les résultats de NICOLLIN (50) et de GROSS (75).

Les résultats de NICOLLIN ont été obtenus dans le domaine des températures compris entre 1280 et 1313 K.

II. DISCUSSION

En nous approchant ainsi de la solubilité de l'alumine, nous trouvons systématiquement des enthalpies de dissolution trop faibles, comme on peut s'en rendre compte en observant la figure 14. Le trait vertical qui se trouve à l'extrémité droite de cette figure, pour r = 12,7, correspond à la solubilité de l'alumine α dans la cryolithe à 1290 K. Les points expérimentaux accusent une diminution rapide de l'enthalpie partielle de dissolution à partir de r = 11 environ. La diminution de la vitesse de dissolution est la cause de ces anomalies. En effet, la vitesse de dissolution décroît très rapidement quand la teneur en alumine augmente, comme nous le verrons plus loin.A partir de r = 11, les thermogrammes obtenus s'étalent largement dans le temps et de ce fait, la planimétrie devient très délicate car une partie du thermogramme devient illisible.

NICOLLIN *et al.* (50, 53) d'une part et GROSS (75) d'autre part ont publié des données permettant de dire que l'enthalpie partielle de dissolution à dilution infinie de l'alumine α dans la cryolithe vaut +514 ou +326 kJ mol^{-1}, suivant l'un ou l'autre de ces auteurs. Par extrapolation à dilution infinie (r = 0), nos résultats donnent :

$$\bar{h}^{\infty}_{diss} (Al_2O_3, \alpha) = + 257 \text{ kJ mol}^{-1}$$

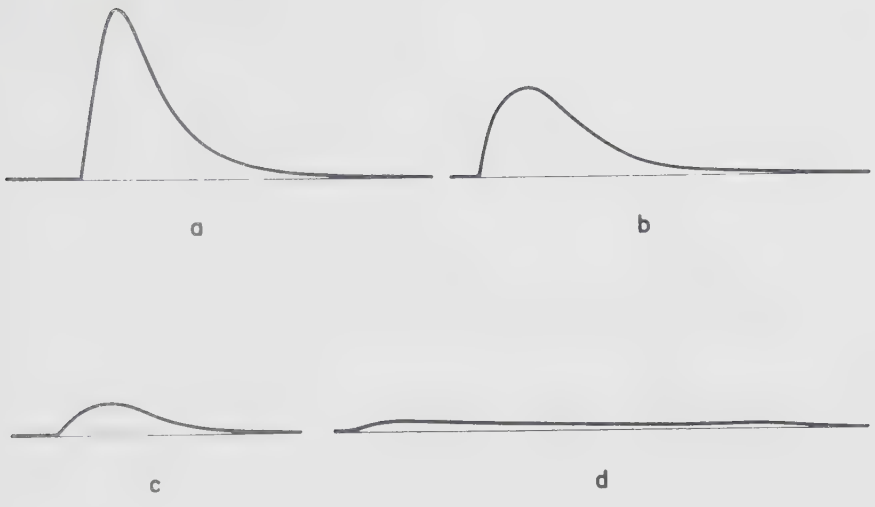


Figure 13

Thermogrammes correspondant à la dissolution de l'alumine par la méthode avec préchauffage pour différentes teneurs en alumine.

(a) r = 1,85 ; (b) r = 6,86 ; (c) r = 7,76 ; (d) r = 11,00

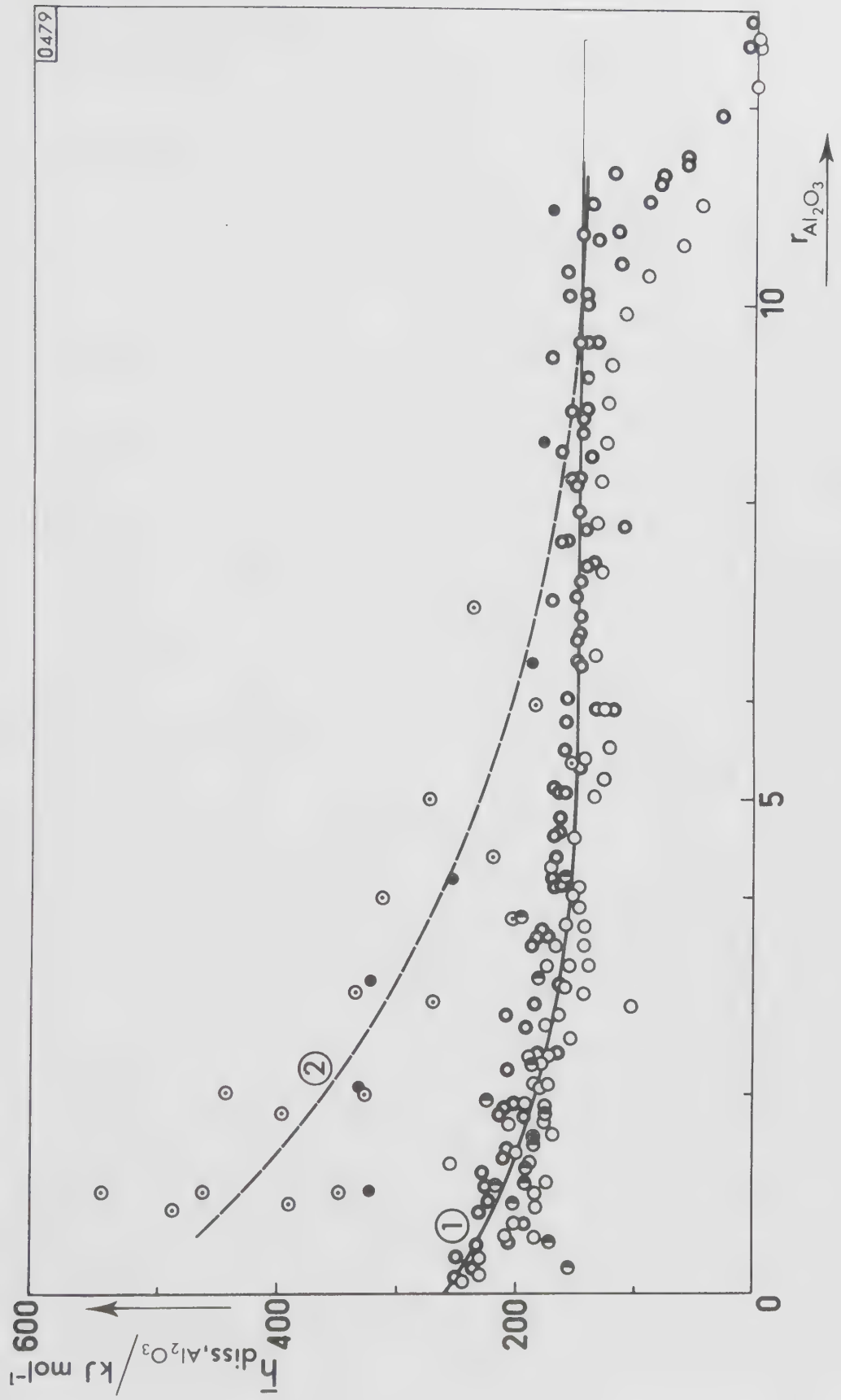
Figure 14

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K de l'alumine α dans la cryolithe pure en fonction du pourcentage massique de l'alumine.

Courbe 1 — avec préchauffage ◉ — sans préchauffage ◑ ○ — Ce travail

Courbe 2 — ⊙ NICOLLIN (53)

● GROSS (75)


0479
$\bar{h}_{diss,Al_2O_3}$ / kJ mol^{-1}
600
400
200
0
5
10
$r_{Al_2O_3}$
1
2

Ces résultats sont en accord avec ceux de HOLM (14)

$$\bar{h}^{\infty}_{diss} (Al_2O_3, \alpha) = + 281 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pendant les opérations intermédiaires de la détermination de l'enthalpie de dissolution, la reproductibilité est la suivante :

par planimétrie : 1 % environ

par pesée : 0,5 %

La reproductibilité concernant la variation d'enthalpie de l'alumine α, comme nous l'avons montré précédemment, est de l'ordre de 3 %. La dispersion des points obtenus par chaque méthode est de l'ordre de 5 %.

L'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine diminue rapidement avec la teneur de celle-ci ; elle se stabilise vers r = 5 et le palier correspond à une valeur de 146 kJ mol^{-1}.

Il ressort de ce qui précède que dans le domaine des concentrations en alumine comprises entre 5 et 12,7 %, l'enthalpie partielle de dissolution est constante.

Nos résultats permettent de comprendre certaines observations faites par les praticiens de la fabrication de l'aluminium au four HEROULT. Ils justifient le bilan énergétique des cuves électrolytiques ainsi que le calcul du degré de refroidissement de ces cuves (annexe I).

Les résultats obtenus suscitent de nombreuses remarques :

1°) L'endothermicité de la dissolution de l'alumine dans la cryolithe est très grande. Elle est bien supérieure à celle correspondant à la dissolution des oxydes de la même famille : (B_2O_3, La_2O_3, Ga_2O_3). Pour faciliter la comparaison, nous avons regroupé les courbes donnant les enthalpies de dissolution de différents produits dans la figure 15. Les abscisses représentent la fraction molaire du soluté.

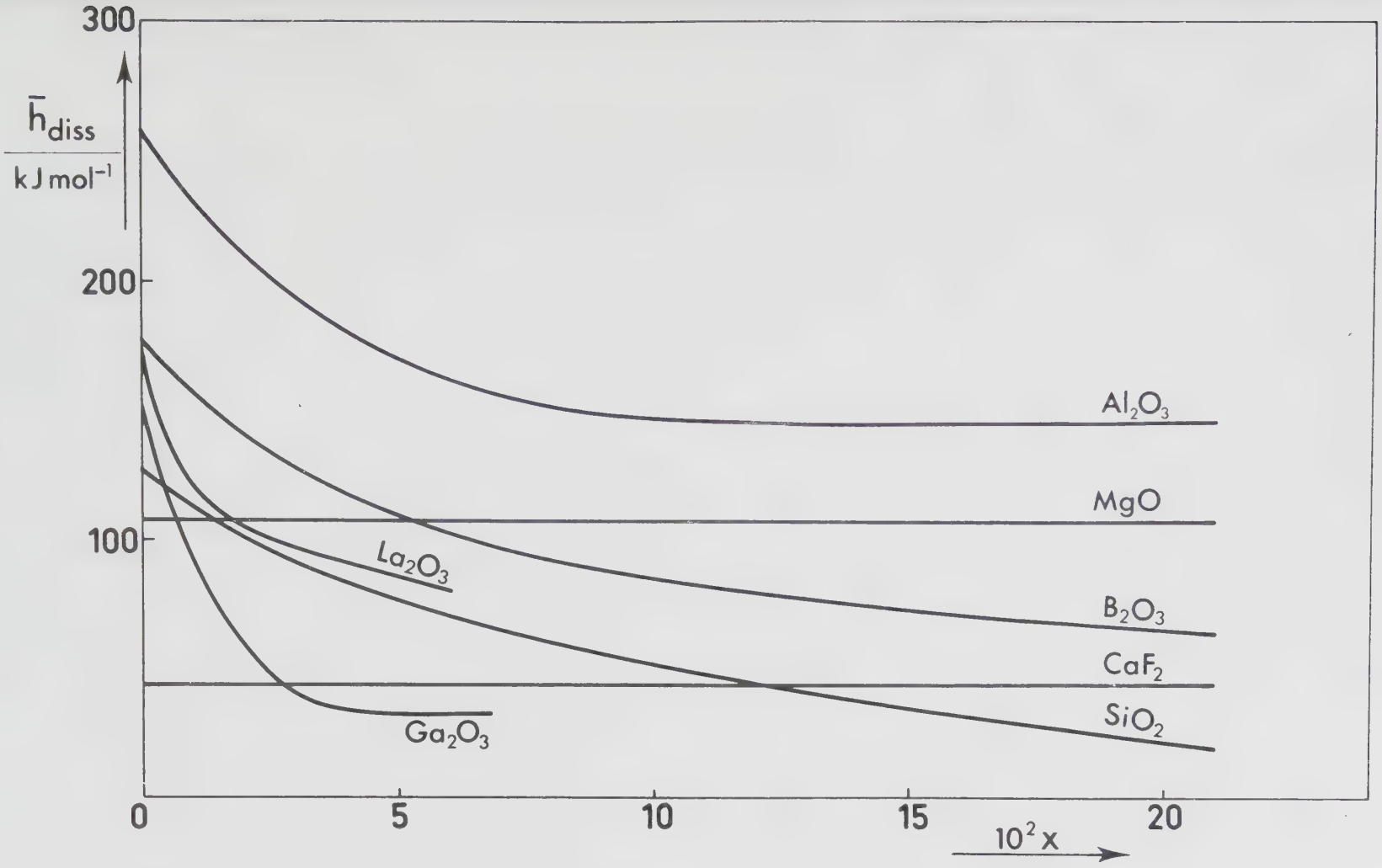


Figure 15

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K de quelques oxydes et du fluorure de calcium dans la cryolithe pure en fonction de leur fraction molaire.

2°) Le nombre de particules étrangères à celles du solvant provenant de la dissolution d'une molécule de soluté d'oxyde de la famille (Al_2O_3, La_2O_3, Ga_2O_3, B_2O_3) diminue avec la teneur en oxyde (47, 51). Leur enthalpie partielle de dissolution évolue dans le même sens. Remarquons que cette observation est également valable pour CaF_2 et MgO.

3°) Le point où le palier [r = 5, $\bar{h}_{diss}$ (Al_2O_3, α) = 146 kJ mol^{-1}] commence correspond à plusieurs incidences :

- la résistivité électrique du mélange cryolithe-alumine décroît avec la teneur en alumine et accuse une valeur minimale à la concentration r = 5, puis croît de nouveau lorsqu'on dépasse cette concentration (76) ;

- l'enthalpie superficielle des solutions cryolithe-alumine présente un minimum au point r = 5 (77) comme le montre la figure 16 ;

- nos résultats de l'étude cinétique de dissolution de l'alumine montrent que lorsqu'on dissout l'alumine dans la cryolithe, une réaction exothermique est mise en jeu. Mais cette réaction exothermique est masquée par l'endothermicité générale comme nous l'avons vu plus haut. Cette exothermicité est maximale à forte dilution, elle diminue avec la teneur en alumine et disparaît vers r = 6,5 environ. Ce résultat nous apporte de précieuses informations, car un dégagement d'énergie peut-être le résultat d'un regroupement d'ions pour former des molécules plus complexes que la cryolithe et l'alumine.

4°) L'obtention d'une enthalpie partielle de dissolution ayant l'allure indiquée par la figure 14 a quelque chose de surprenant à priori : une enthalpie constante indique normalement la coexistence de deux phases pour un système binaire. Or, tous les auteurs s'accordent pour admettre qu'à 1290 K, la solubilité de l'alumine est égale à 12,7 % en masse environ et que jusque là, on a affaire à une solution homogène. Peut-on avoir une zone

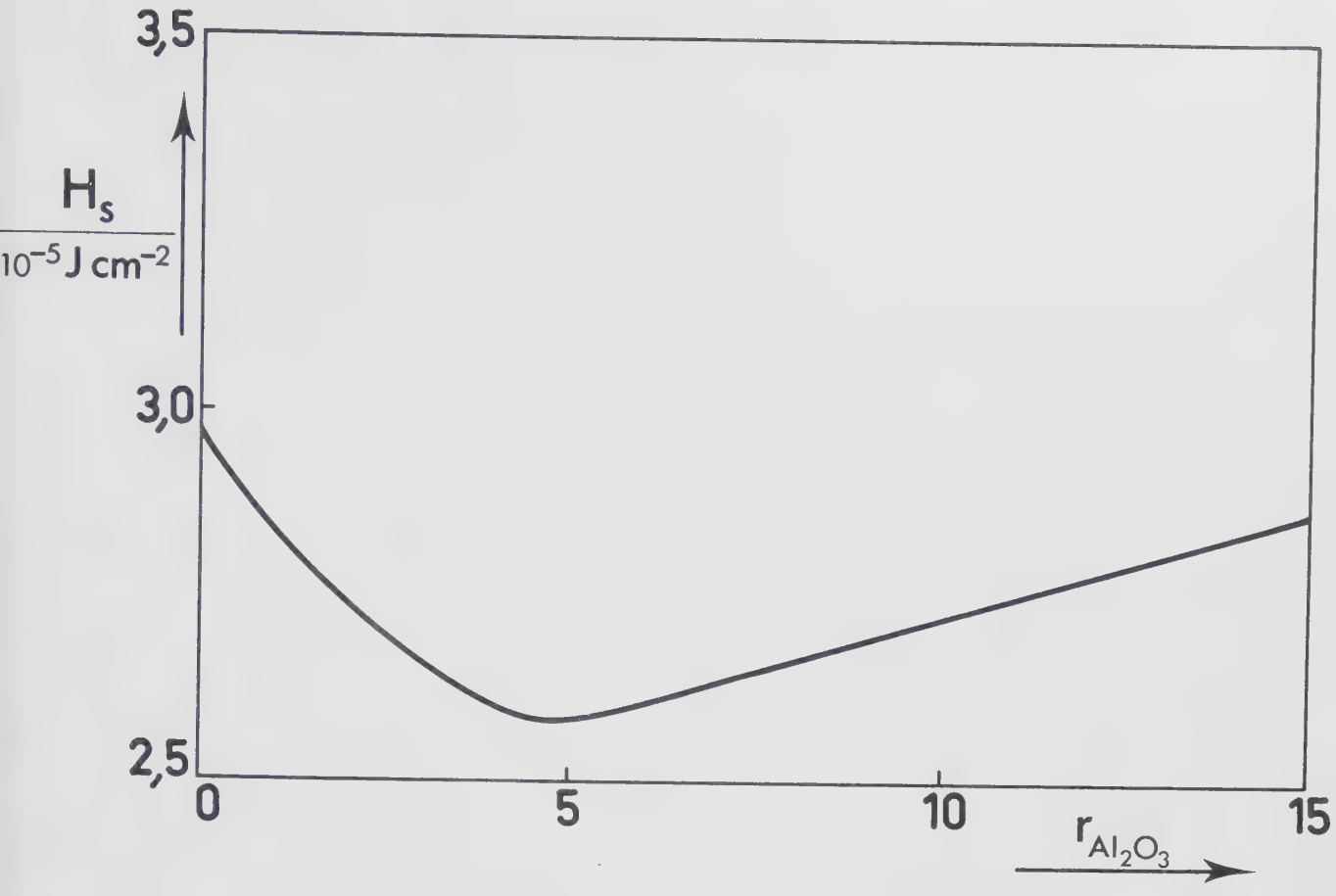


Figure 16

Enthalpie superficielle des mélanges Na_3AlF_6 - Al_2O_3
en fonction du pourcentage massique de l'alumine.

de démixion stable ou instable dans le domaine de concentration compris entre 0 et 12,7 % en masse d'alumine ? Pour répondre à cette question, nous avons tenté de calculer l'enthalpie libre du système cryolithe-alumine à plusieurs températures. Pour cela, l'entropie du système est déduite de l'activité de l'alumine :

$$\bar{s}_{Al_2O_3} = - R \ln a_{Al_2O_3}$$

L'activité du corps dissout dans la cryolithe peut se mettre sous forme simple : $a = x^{\nu}$ où x est la fraction molaire du corps dissout et ν le nombre de particules étrangères que donne une molécule du corps dissout (7). Pour ce calcul, nous avons pris le nombre ν correspondant à chaque concentration en alumine. A dilution infinie, l'alumine donne trois particules.

L'enthalpie du système est calculée à partir de l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine déterminée par nous-mêmes. Nous supposons que l'enthalpie et l'entropie ne varient pas avec la température (annexe IV). La figure 17 représente l'enthalpie libre du système ($g^M = h^M - Ts^M$) en fonction de la teneur en alumine exprimée en fraction molaire, à plusieurs températures. L'allure des courbes représentant l'enthalpie libre suggère une tendance à la démixion mais la zone biphasée ne se trouve pas à l'endroit que nous pensions, c'est-à-dire au-delà de 5 % en masse d'alumine ($x_{Al_2O_3} = 0{,}0978$). Nous ne pouvons définir avec précision la zone de démixion faute d'information sur l'entropie du système. Cette tendance à la démixion n'est pas en contradiction avec les constatations faites par GRJOTHEIM *et al.* (78). En effet, selon ces auteurs, en première approximation, on peut considérer le système cryolithe-alumine comme un mélange régulier. On peut calculer l'enthalpie libre d'excès d'un des deux composants :

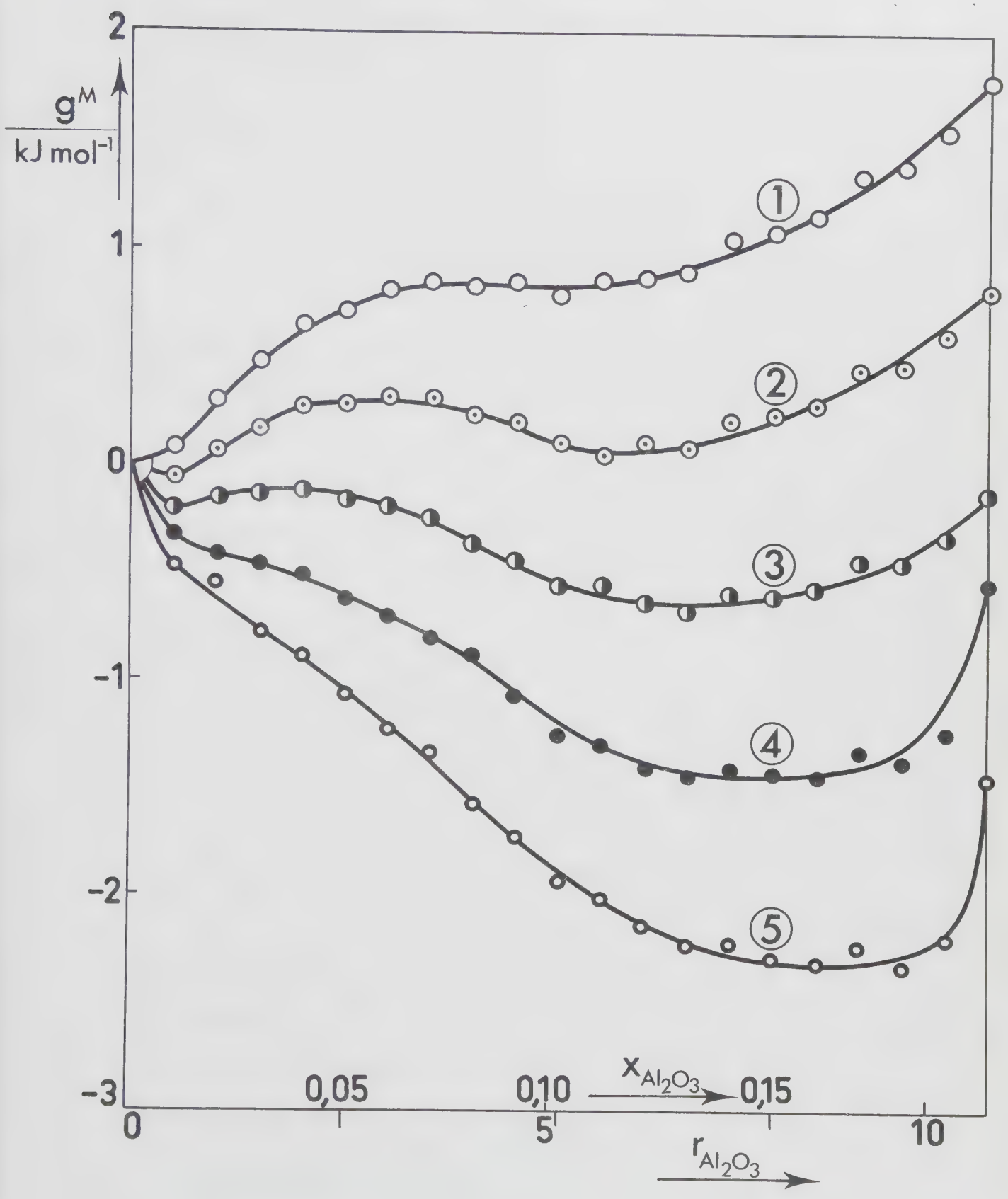
$$\bar{g}^{ex}_{Na_3AlF_6} = - h_{fus\,Na_3AlF_6} \left(1 - \frac{T}{T_{fus\,Na_3AlF_6}}\right) + \frac{\Delta C_p\,(\Delta T)^2}{2T} - RT \ln x_{Na_3AlF_6}$$

avec T : température de fusion du mélange ;

ΔT : $T_{fus}\,(Na_3AlF_6) - T$;

Figure 17

Enthalpie libre du système Na_3AlF_6 - Al_2O_3 à différentes températures en fonction de la concentration de l'alumine.



Courbe 1 : T = 900 K ; Courbe 2 : T = 1000 K ;
Courbe 3 : T = 1100 K ; Courbe 4 : T = 1200 K ;
Courbe 5 : T = 1300 K.

ΔC_p : différence de capacité calorifique de la cryolithe liquide et solide.

Ces auteurs constatent que l'on peut mettre $\bar{g}^{ex}_{Na_3AlF_6}$ sous la forme simple :

$$\bar{g}^{ex}_{Na_3AlF_6} = + 10,66\ x^2_{Al_2O_3}\ (kJ\ mol^{-1})$$

Selon ces auteurs, la valeur positive de $\bar{g}^{ex}_{Na_3AlF_6}$ montre une tendance à la démixion. Le paramètre d'interaction égal à 10,66 est relativement faible et on peut penser à une distribution au hasard des liaisons Al-O et Al-F dans le mélange.

L'ensemble des résultats ci-dessus montre qu'il est probable qu'une ou plusieurs espèces chimiques se forment dans le bain. La dissolution de l'alumine peut-être représentée par un schéma faisant intervenir un équilibre plus ou moins déplacé suivant la quantité d'alumine ajoutée et une réaction quasi totale :

$$Al_2O_3 + AlF_4^- + (3x - 4)\ F^- \rightarrow 3\ AlOF_x^{1-x}$$

D'après ce schéma, l'alumine est un capteur de fluorure. Ce phénomène est bien vérifié expérimentalement.

Avec x = 5 et x = 3, nous obtenons respectivement $AlOF_5^{4-}$ et $AlOF_3^{2-}$ qui sont les formes les plus stables (octaédrique et tétraédrique). La limite du domaine d'existence d'ions $AlOF_5^{4-}$ se situe probablement à la concentration r = 5. A ce voisinage de r = 5, s'établirait un équilibre entre $AlOF_5^{4-}$ et $AlOF_3^{2-}$ selon le schéma suivant :

$$AlOF_5^{4-} \rightleftarrows AlOF_3^{2-} + 2\ F^-$$

Un apport d'ions F^- déplacerait l'équilibre vers la gauche, favorisant la formation de $AlOF_5^{4-}$. Autrement dit, l'addition de fluorure à la solution cryolithe-alumine devrait déplacer la frontière qui sépare $AlOF_3^{2-}$ et $AlOF_5^{4-}$. Si le fluorure de sodium et le fluorure d'aluminium sont donneur et accepteur de fluor, une addition de ceux-ci dans la solution devrait modifier la courbe représentant l'enthalpie de dissolution de l'alumine.

L'étude de l'influence des additifs, donneurs ou accepteurs d'ions F^-, devraient donner des informations intéressantes.

III. INFLUENCES DES ADDITIFS SUR L'ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINE α

1. INFLUENCES DES FLUORURES

A. Le fluorure de sodium

Un excès de fluorure de sodium (6 % en masse) dans la solution cryolithique modifie l'enthalpie de dissolution de l'alumine. Le palier disparaît complètement. Ce qui permet de comprendre le pouvoir donneur d'ions F^- du fluorure de sodium et de justifier l'hypothèse sur la structure des solutions cryolithe-alumine comme nous l'avons démontré précédemment : l'équilibre $AlOF_5^{4-} \rightleftarrows AlOF_3^{2-} + 2\ F^-$ se déplace vers la gauche, favorisant la formation d'ions $AlOF_5^{4-}$. La figure 18 montre également que l'addition d'ions F^- aux bains cryolithiques a pour effet d'augmenter l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine.

B. Le fluorure d'aluminium

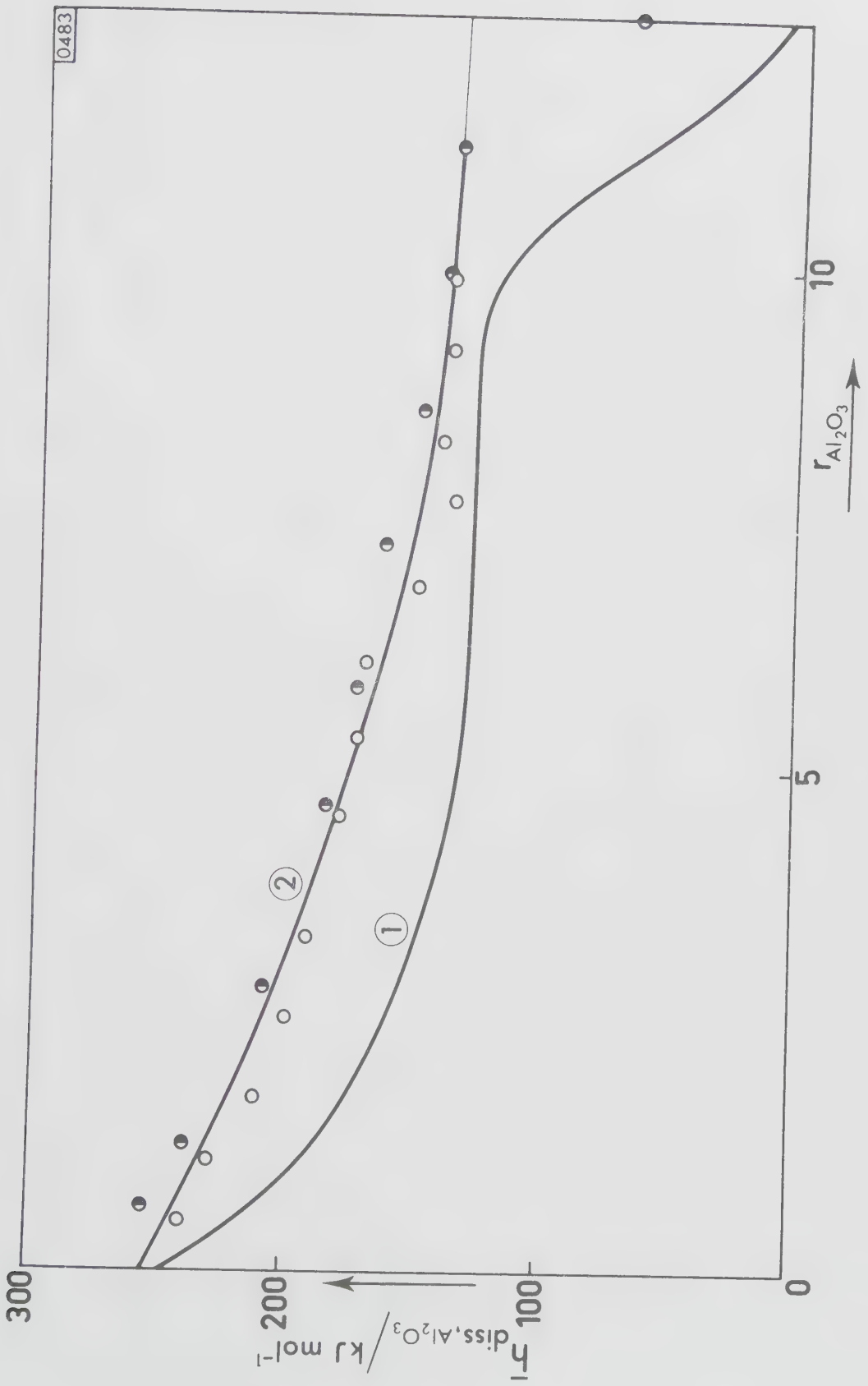
Nous avons étudié l'influence de 5 %, 6 %, 12 % et 23 % massique

Figure 18

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'alumine α dans la cryolithe contenant 6 % en masse de fluorure de sodium en excès, en fonction du pourcentage massique de l'alumine.

Courbe 1 : $r_{NaF} = 0$

Chaque symbole correspond à une série de mesures.


0483
300
200
100
0
5
10
$r_{Al_2O_3}$
$h^{\ominus}_{diss,Al_2O_3}$ / kJ mol^{-1}
1
2

de fluorure d'aluminium en excès dans le bain cryolithique (figures 19 et 20). On constate que l'addition de 5 %, 6 % et 12 % en masse de fluorure d'aluminium en excès ne modifie pas sensiblement les valeurs de l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine. La présence de 23 % en masse de fluorure d'aluminium en excès supprime par contre la variation initiale de l'enthalpie partielle et le palier s'étend pratiquement de $r_{Al_2O_3} = 0$ à la saturation. Autrement dit, seule la réaction totale

$$Al_2O_3 + AlF_4^- + 5\ F^- \rightleftarrows 3\ AlOF_3^{2-}$$

se produit lors de la dissolution de l'alumine.

C. Le fluorure de lithium

La figure 21 représente les résultats obtenus en ajoutant 6 % en masse de fluorure de lithium à la solution cryolithique. L'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine semble croître et le palier se déplace vers le domaine de forte concentration en alumine.

D. Le fluorure de calcium

Nous avons étudié l'influence de la présence de fluorure de calcium dans les bains cryolithiques (contenant 2,5, 5 et 13,9 % en masse de CaF_2) sur la dissolution de l'alumine α (fig. 22). La présence de fluorure de calcium, même en grande quantité, ne modifie pas les valeurs de l'enthalpie de dissolution de l'alumine. La solubilité de l'alumine est, par contre, considérablement réduite.

$r_{CaF_2} = 0$	$r_E = 12,7$
$r_{CaF_2} = 2,5$	$r_E = 12,5$
$r_{CaF_2} = 5$	$r_E = 11,5$
$r_{CaF_2} = 13,9$	$r_E = 8,5$

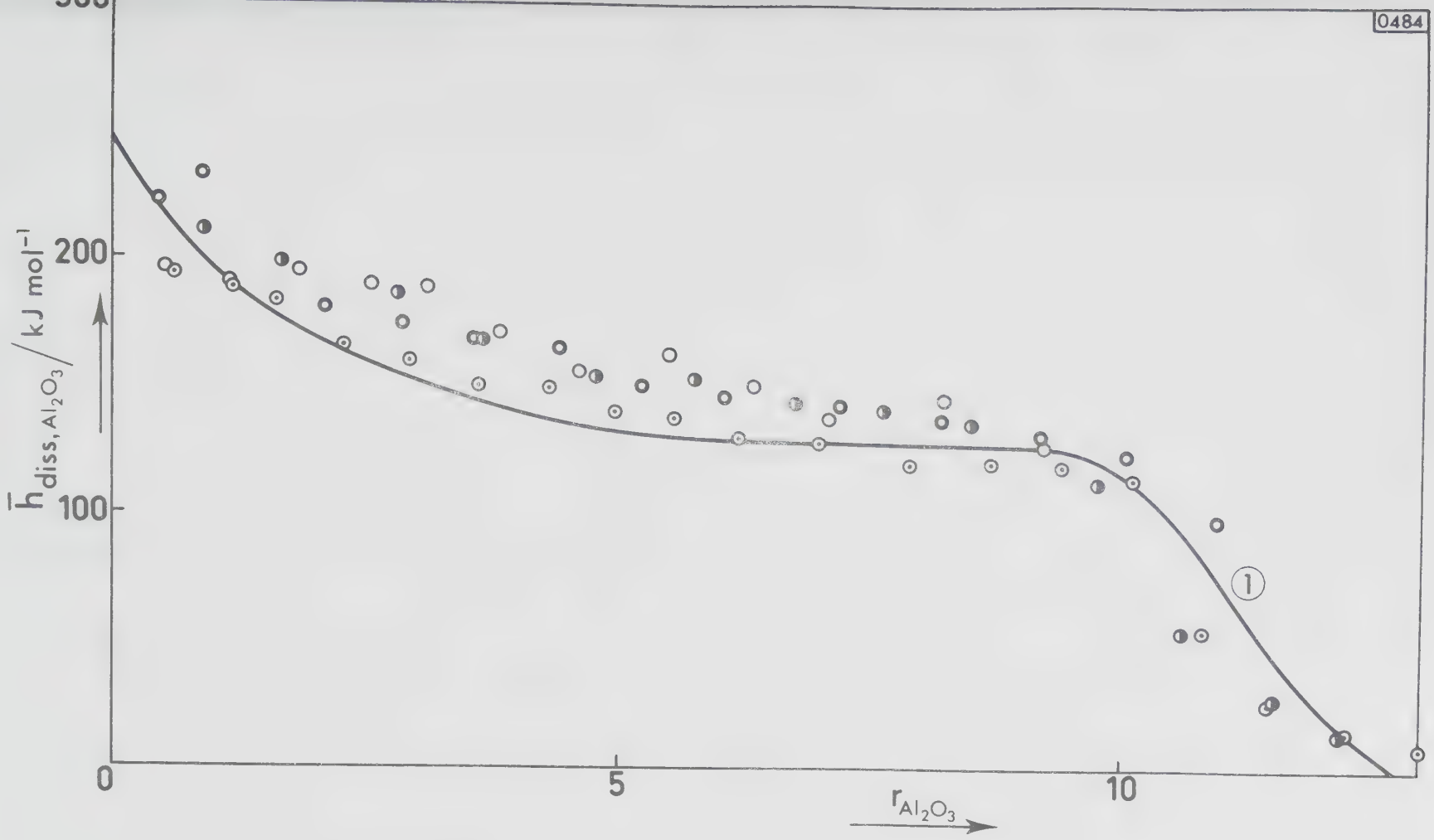


Figure 19

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'alumine α
dans la cryolithe contenant du fluorure d'aluminium en excès,
en fonction du pourcentage massique de l'alumine.

Courbe 1 : r_{AlF_3} = 0 ; ⊙ : r_{AlF_3} = 5 ; ◐ r_{AlF_3} = 6 ; ○ : r_{AlF_3} = 12.

Figure 20

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'alumine α dans la cryolithe contenant 23 % en masse de fluorure d'aluminium en excès, en fonction du pourcentage massique de l'alumine.

Courbe 1 : $r_{AlF_3} = 0$

Chaque symbole correspond à une série de mesures.

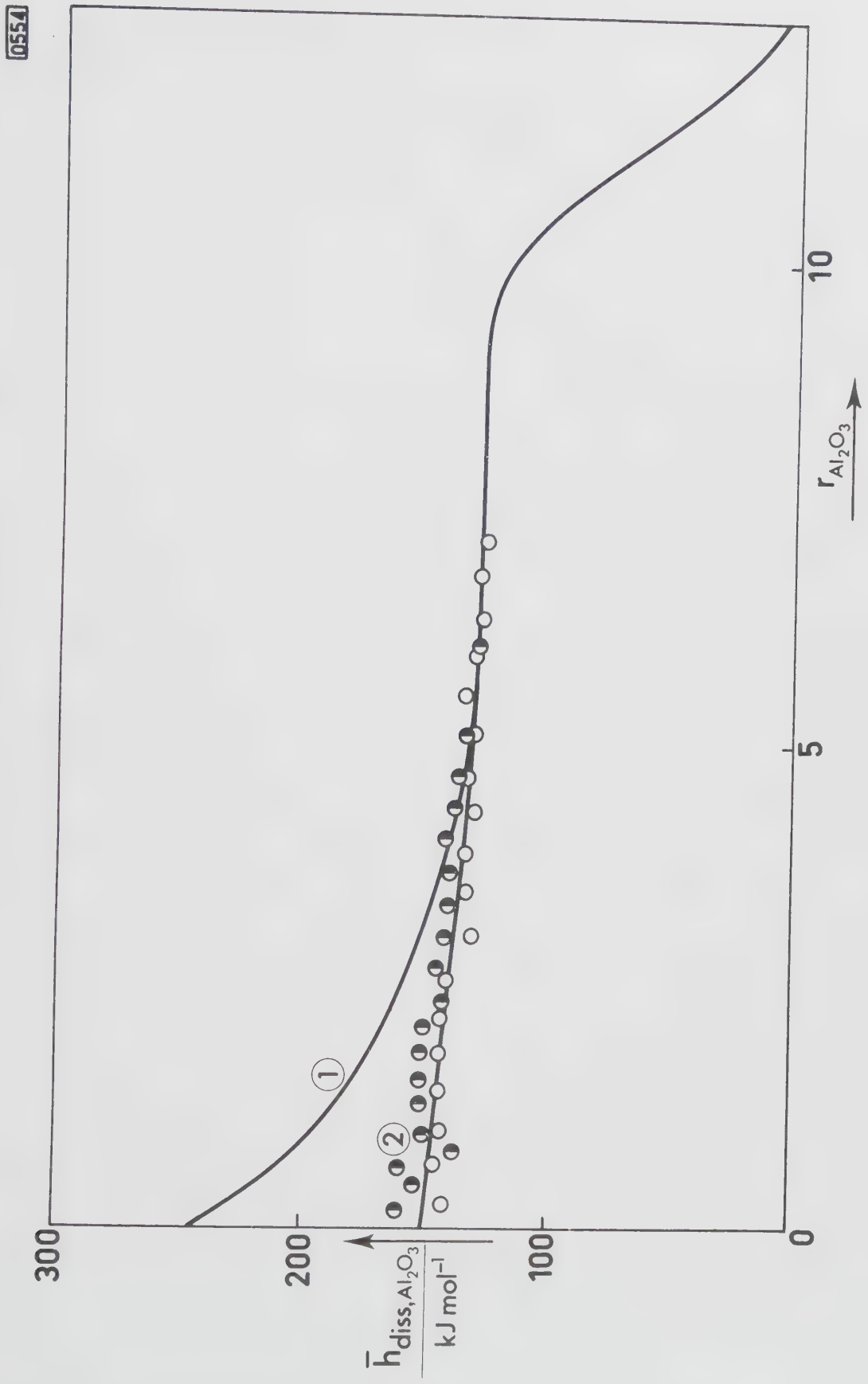

0554
300
200
100
0
5
10
$\bar{h}_{diss,Al_2O_3}$ / kJ mol^{-1}
$r_{Al_2O_3}$
1
2

Figure 21

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'alumine α dans la cryolithe contenant 6 % en masse de fluorure de lithium en excès, en fonction du pourcentage massique de l'alumine.

Courbe 1 : $r_{LiF} = 0$

Chaque symbole correspond à une série de mesures.

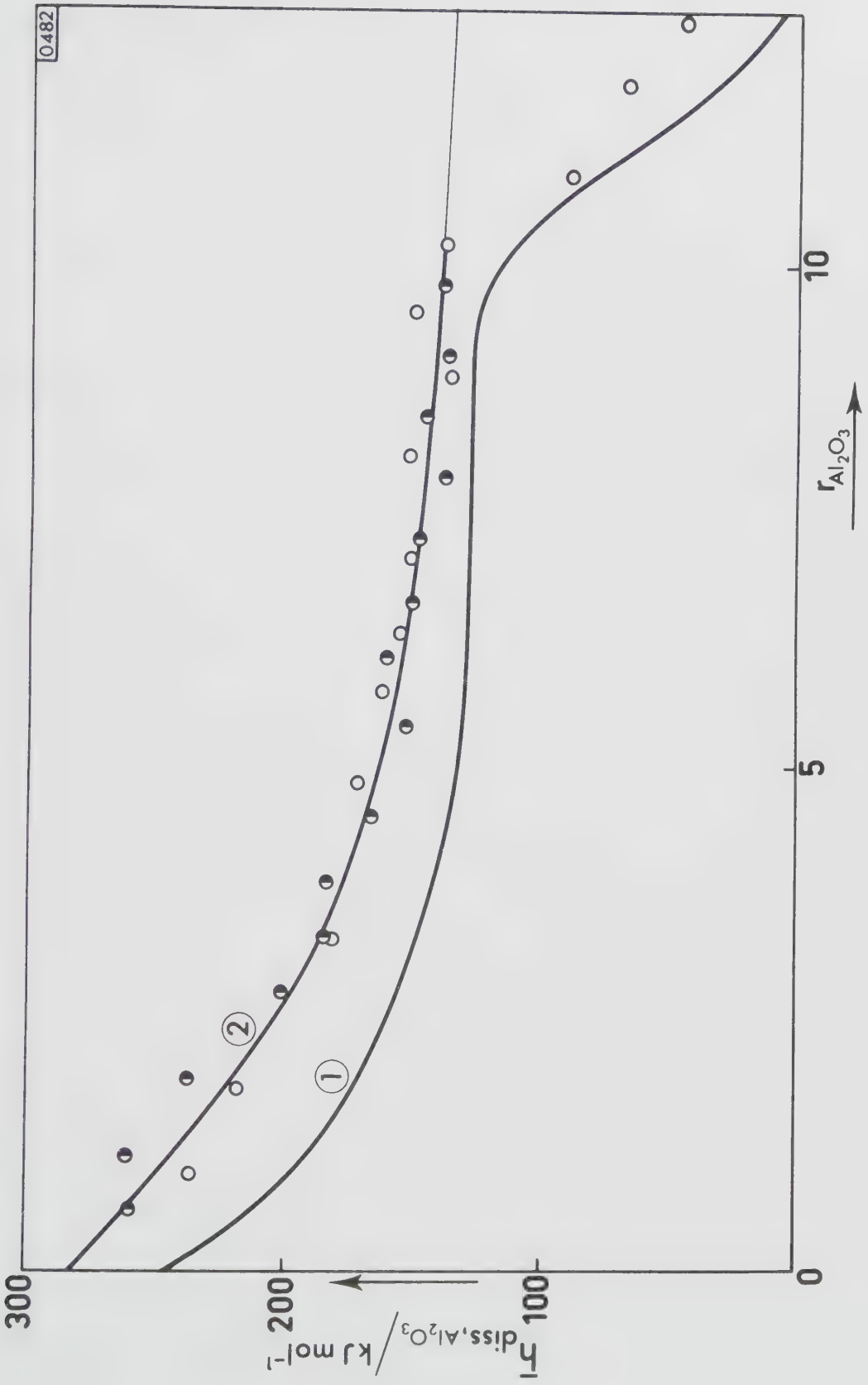

0482
300
200
100
0
5
10
$\bar{h}_{diss,Al_2O_3}$ / kJ mol^{-1}
$r_{Al_2O_3}$
1
2

Figure 22

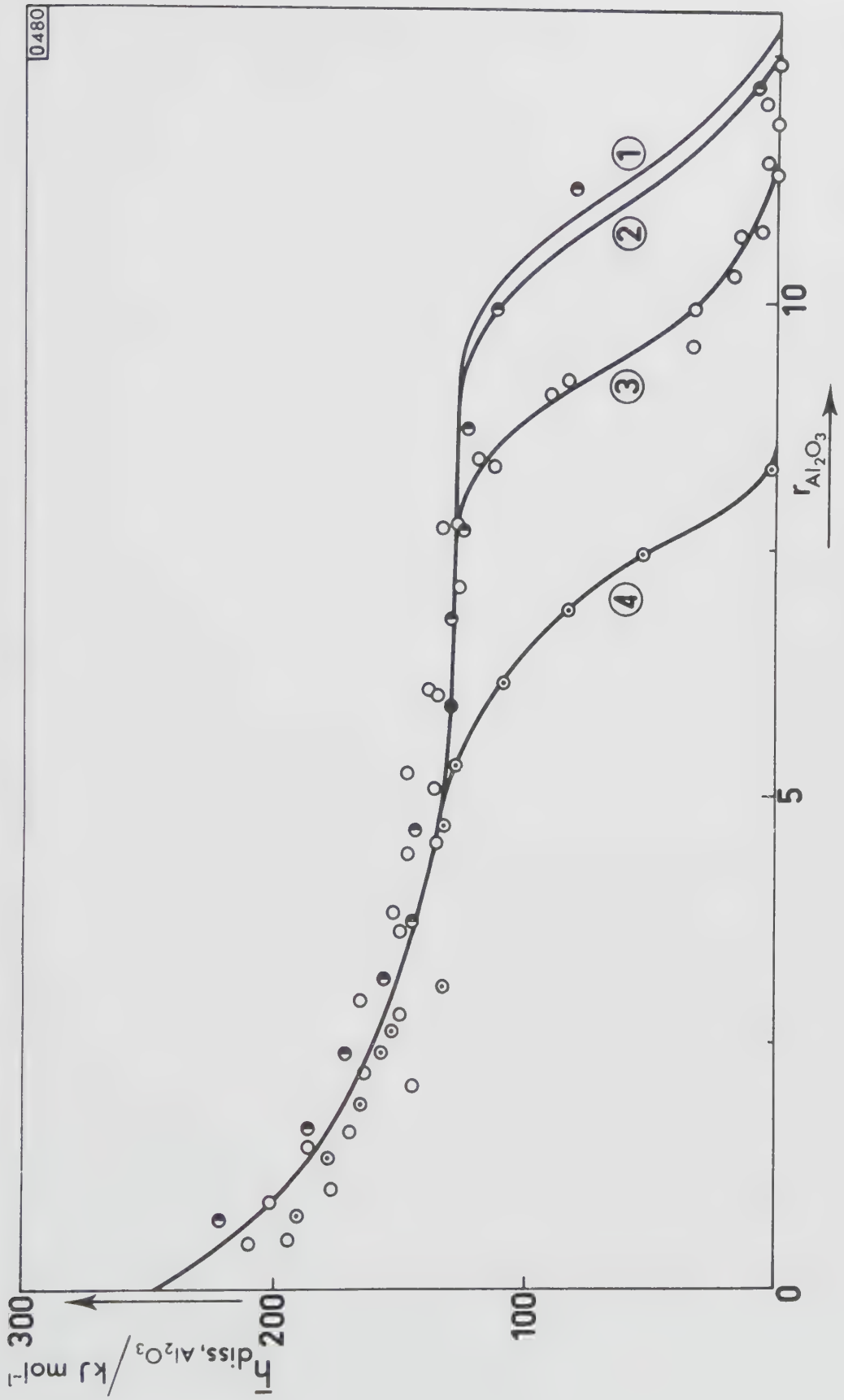
Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'alumine α dans la cryolithe contenant du fluorure de calcium en excès, en fonction du pourcentage massique de l'alumine.

Courbe 1 : $r_{CaF_2} = 0$

◑ et courbe 2 : $r_{CaF_2} = 2,5$

○ et courbe 3 : $r_{CaF_2} = 5,0$

⊙ et courbe 4 : $r_{CaF_2} = 13,90$


0480
$\bar{h}_{diss,Al_2O_3}$ / kJ mol^{-1}
300
200
100
0
5
10
$r_{Al_2O_3}$
1
2
3
4

r_E : solubilité de l'alumine exprimée en pourcentage en masse.

Les solubilités ainsi obtenues sont en bon accord avec celles qu'ont déterminées FENERTY *et al.* (30) ainsi que le montre la figure 23.

E. Combinaison de 6 % AlF_3 et 5 % CaF_2

Un système d'agitation a été mis au point pour faciliter la dissolution. Mais avec ce système, les opérations deviennent très délicates. Comme le montre la figure 24, l'enthalpie de dissolution semble croître quand AlF_3 et CaF_2 sont additionnés dans les bains cryolithiques. L'augmentation observée est faible, en tenant compte de la reproductibilité de nos résultats.

Nos avons vu que les produits fluorés exercent une influence non négligeable sur l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine. A part eux, les mélanges cryolithiques dans les cuves industrielles contiennent également de l'aluminium métallique liquide. Quel est l'effet de ce dernier sur le mécanisme de dissolution de l'alumine ?

2. INFLUENCE DE L'ALUMINIUM ADDITIONNE

A. Réaction entre l'aluminium métallique et la cryolithe ou le fluorure de sodium

Les essais à blanc ont permis de s'assurer que l'aluminium métallique liquide n'attaque pas les creusets laboratoires utilisés (en nitrure de bore ou en alumine fritée). Les expériences se sont déroulées sous atmosphère d'argon. Lorsque nous faisions tomber de l'aluminium solide dans le fluorure de sodium ou dans la cryolithe à 1290 K, une réaction exothermique qui suivait l'échauffement et la fusion de l'aluminium été observée

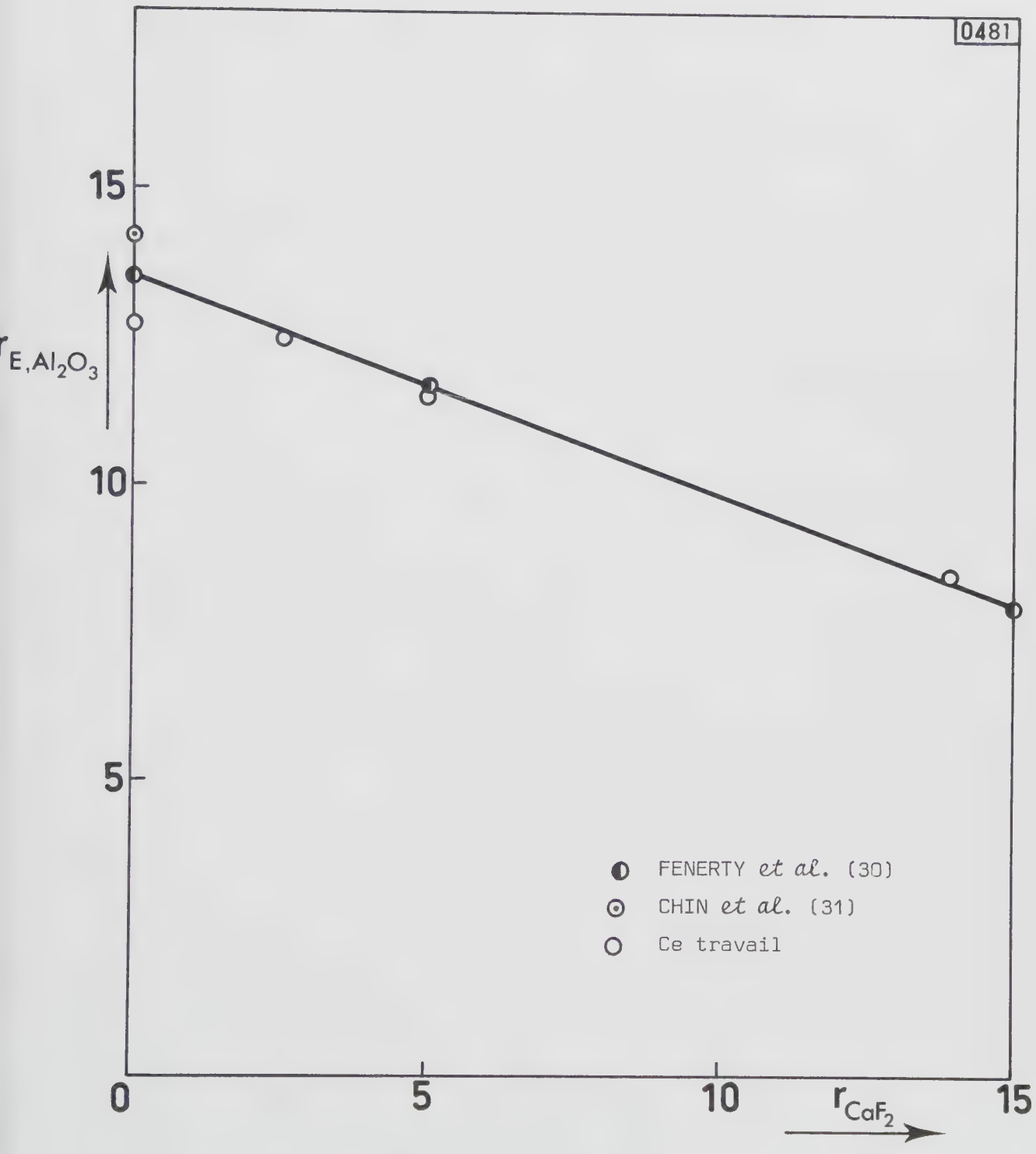


Figure 23

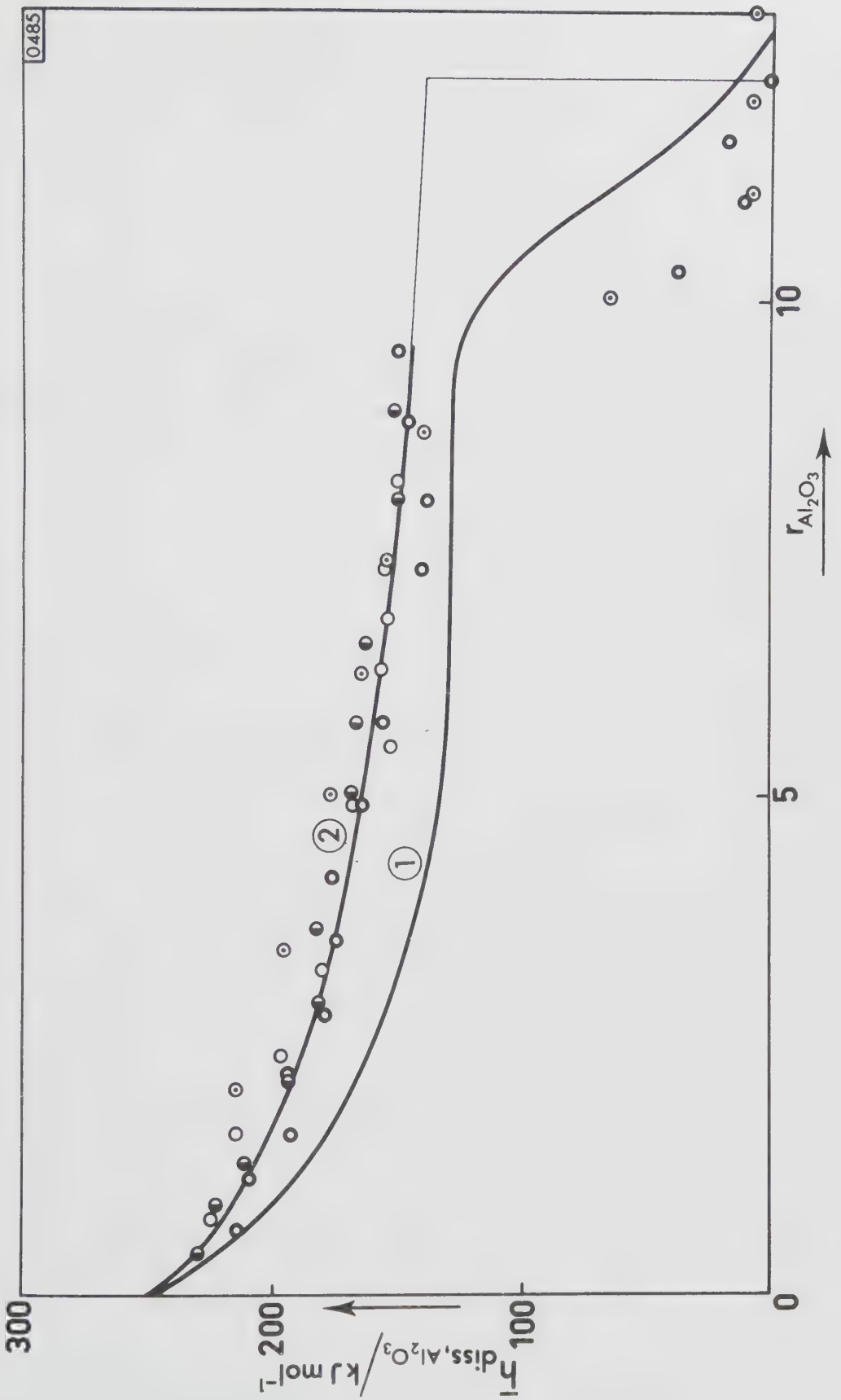
Solubilité de l'alumine α, à 1290 K, dans la cryolithe contenant du fluorure de calcium.

Figure 24

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'alumine α dans la cryolithe contenant 6 % en masse de fluorure d'aluminium et 5 % en masse de fluorure de calcium en excès, en fonction du pourcentage massique de l'alumine.

Courbe 1 : r_{AlF_3} et $r_{CaF_2} = 0$

Chaque symbole correspond à une série de mesures.


0485
300
200
100
0
5
10
$\bar{h}_{diss,Al_2O_3}$ / kJ mol^{-1}
$r_{Al_2O_3}$
1
2

(fig. 25). La réaction exothermique s'est ralentie lorsque de l'alumine a été ajoutée dans le bain (fig. 26). La valeur précise de l'enthalpie de la réaction est difficile à déterminer. Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus :

Solvant	Méthode utilisée	$\frac{\bar{h}^{\,exo}_{mesurée}}{kJ\ mol^{-1}_{Al}}$
NaF	Chute	- 106
Na_3AlF_6	Chute	- 205
	A.E.D.	- 204

La valeur élevée de l'enthalpie suggère la réaction suivante :

$$Al + 3\ NaF \rightleftarrows 3\ Na + AlF_3$$

Le sodium se dégage continuellement, ce qui explique la valeur élévée de l'enthalpie de réaction et sa cinétique. Nous avons constaté que l'aluminium est un capteur de fluor provenant du fluorure de sodium. Un des produits de cette réaction est le fluorure d'aluminium qui est également un capteur d'ions F^-. Nous pouvions nous attendre à une grande influence de l'aluminium sur la dissolution de l'alumine dans la cryolithe.

B. Influence de l'aluminium sur la dissolution de l'alumine

Une petite quantité d'aluminium (0,30 et 0,7 % en masse a été ajoutée à la cryolithe pure. Le tout a été placé au fond du microcalorimètre à 1290 K. Lorsque l'équilibre thermique s'est trouvé réalisé, la

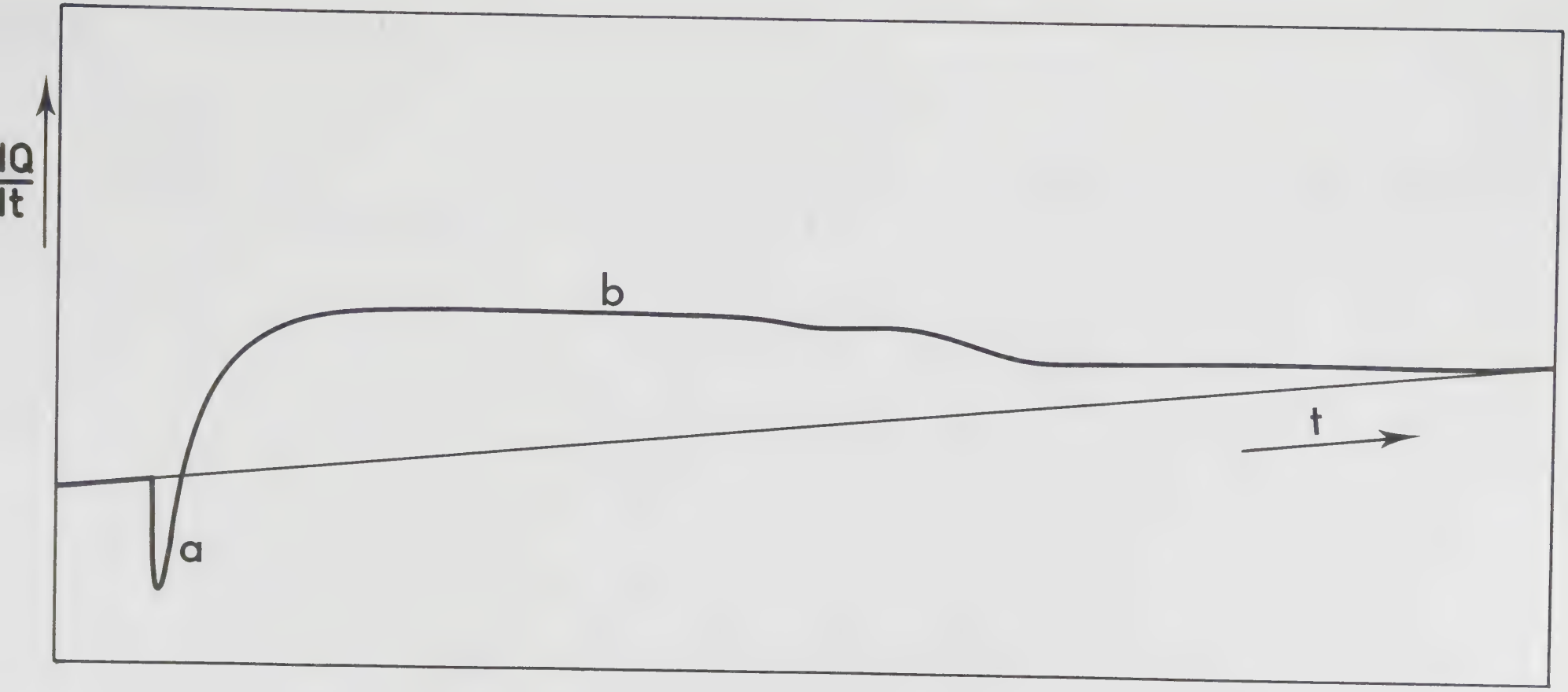


Figure 25

Thermogramme relatif à la réaction de l'aluminium avec le fluorure de sodium à 1290 K

Figure 26

Réaction de l'aluminium sur la cryolithe à 1290 K

Vitesse de déroulement du papier : 3 mm/mn

Courbe 1 : Al + Na_3AlF_6 pure

Courbe 2 : Al + Na_3AlF_6 + Al_2O_3 (9 % en masse)

Courbe 3 : Al + Na_3AlF_6 + Al_2O_3 (20 % en masse)

0561

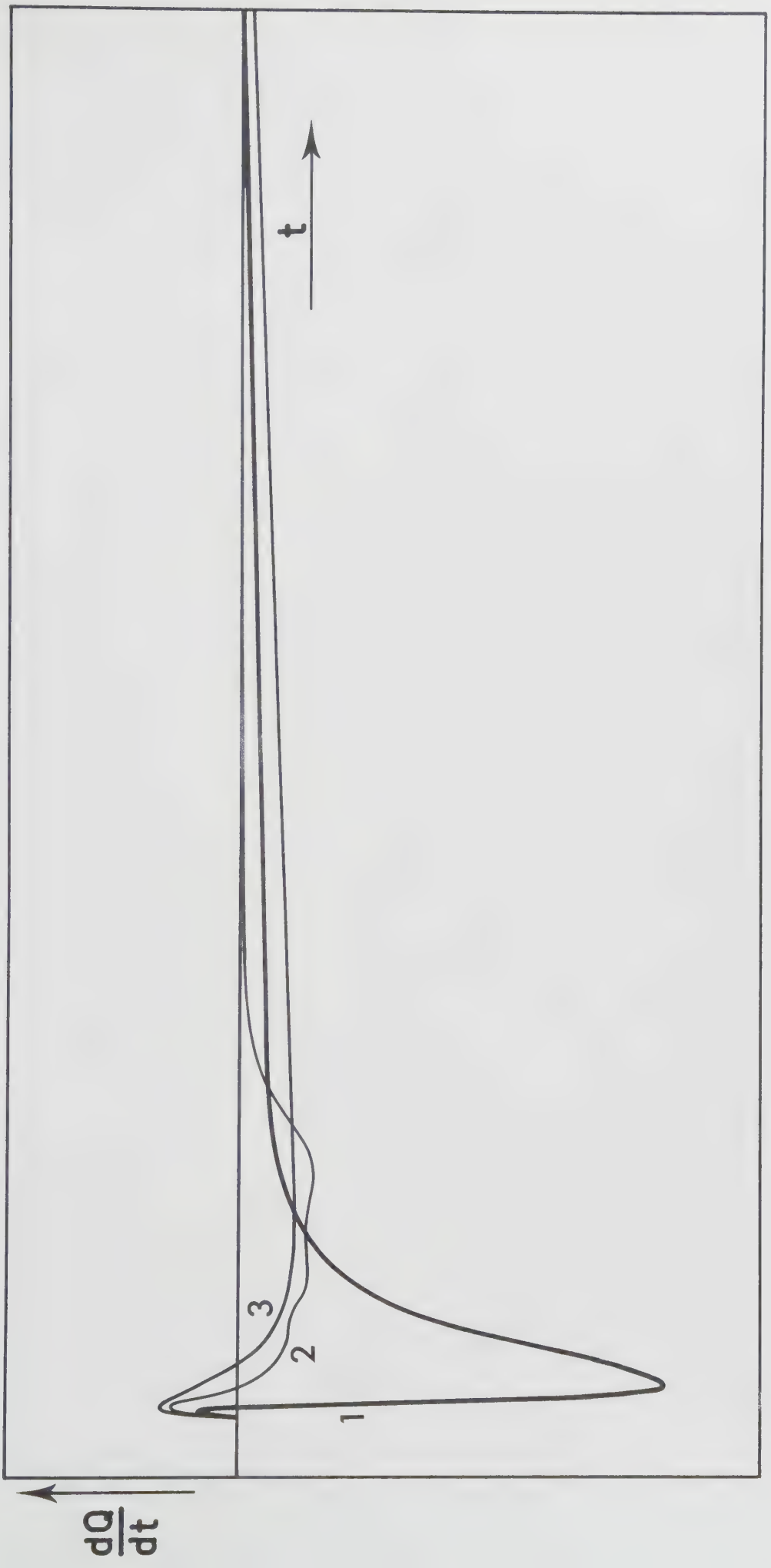


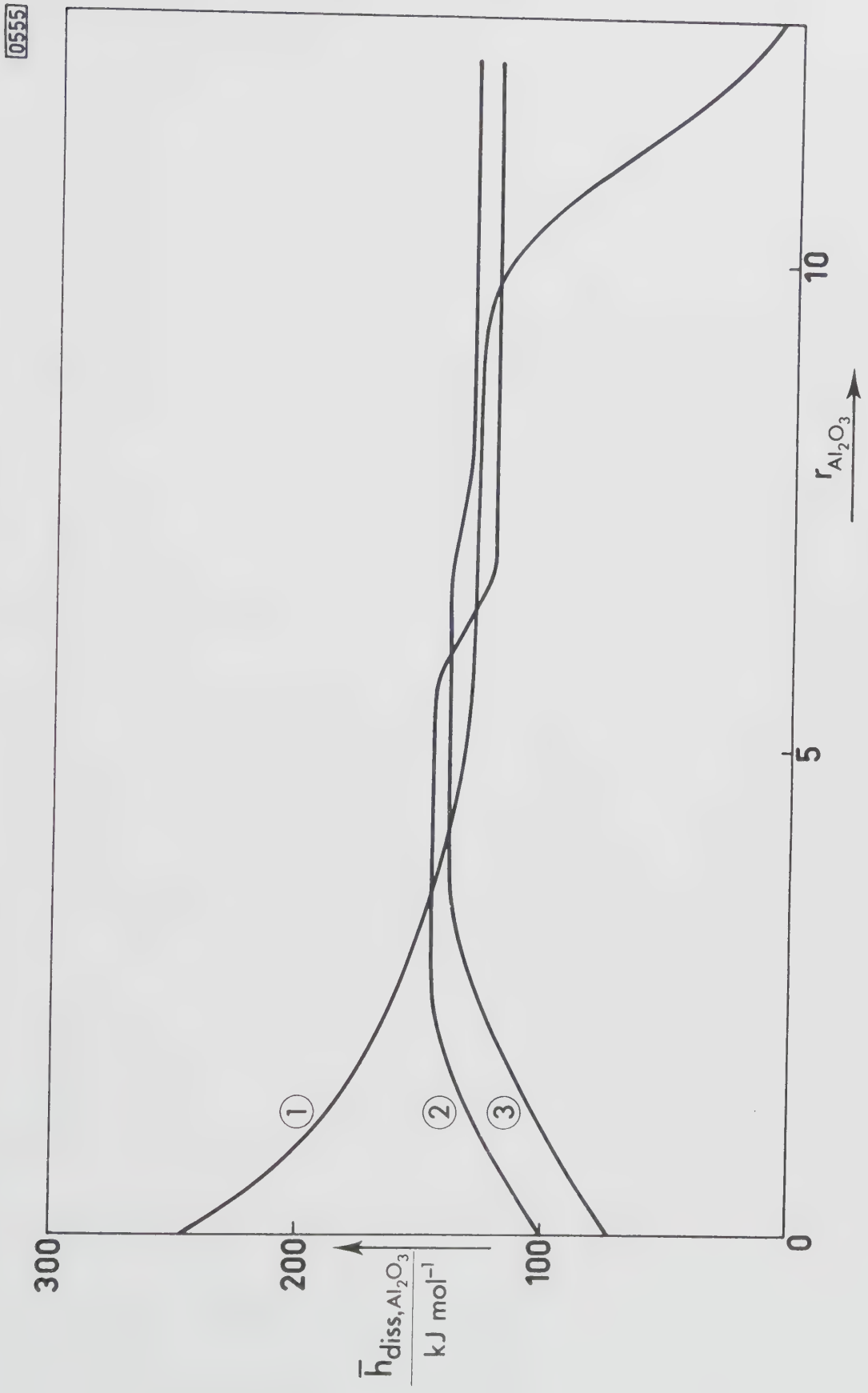
Figure 27

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'alumine α dans la cryolithe en présence de l'aluminium métallique liquide, en fonction du pourcentage massique de l'alumine.

Courbe 1 : $r_{Al} = 0$

Courbe 2 : $r_{Al} = 0,67$

Courbe 3 : $r_{Al} = 0,30$


0555
300
200
100
0
5
10
$\bar{h}_{diss,Al_2O_3}$
kJ mol^{-1}
$r_{Al_2O_3}$
1
2
3

réaction entre l'aluminium et la cryolithe pratiquement terminée, la cryolithe saturée en aluminium et qu'aucun effet thermique n'a été observé, nous avons fait tomber de l'alumine α dans le creuset laboratoire. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 27. On a alors constaté que la présence d'aluminium modifie profondément l'enthalpie de dissolution dans le domaine de concentration compris entre 0 et 3 % en masse. Le palier apparaît dès que la teneur en alumine atteint 3 % en masse. Il est probable que seuls les ions $AlOF_3^{2-}$ (ou ceux contenant le minimum d'ions F^-) sont formés dans le bain.

CONCLUSION

Ainsi, nous avons montré, par l'étude de l'influence d'additifs, que l'on peut obtenir des ions oxyfluorés contenant un nombre d'ions F^- plus ou moins élevé suivant le cas où le bain est acide ou basique, ou bien si le bain contient ou non de l'aluminium métallique. Dans les bains très acides (riche en molécules AlF_3) ou contenant de l'aluminium, seuls les oxyfluorés $AlOF_x^{1-x}$ où $x < 3$ sont formés.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA TRANSFORMATION $\gamma \rightarrow \alpha$ DE L'ALUMINE. DISSOLUTION DE L'ALUMINE γ DANS LA CRYOLITHE.

I. ETUDE DE LA TRANSFORMATION $\gamma \rightarrow \alpha$ DE L'ALUMINE

L'alumine γ utilisée se trouve sous forme de bille (B γ) et sous forme de granulés fins (E γ). L'alumine B γ contient 3 % de α.

Ces alumines ont été séchées à 450 K avant leur utilisation.

1. OBSERVATION SUR LES THERMOGRAMMES

Contrairement au cas de l'alumine α, les mesures directes de l'enthalpie de dissolution de l'alumine γ, bien que possibles, sont moins précises pour les raisons suivantes : dans la méthode de chute, il est nécessaire de déterminer la variation d'enthalpie.

$$H_T = \int_{T_a}^{T_c} Cp,_{Al_2O_3} \quad dT$$

en réalisant des essais à blanc par chute des billes d'alumine, de la température ambiante T_a à la température du calorimètre T_c.

Mais comme T_c (1290 K) se trouve dans le domaine des températures de transformation de l'alumine γ, les thermogrammes enregistrés présentent des irrégularités par rapport à ceux de l'alumine α.

Il est difficile de déterminer la variation d'enthalpie H_T avec précision. Les thermogrammes correspondants n'ont pas tous la même allure. A titre d'exemple, on en verra trois sur la figure 28.

Dans le premier cas, nous avons observé, après le phénomène endothermique dû à l'échauffement, un flux thermique qui s'étale dans le temps (courbe A) et dont l'enthalpie correspondante est pratiquement impossible à chiffrer. L'alumine a été alors retirée du microcalorimètre aussitôt après l'apparition du phénomène endothermique. Dans le deuxième cas, nous avons obtenu un thermogramme du type de celui de la courbe B qui révèle l'existence d'un phénomène exothermique qui se superpose assez brusquement au phénomène endothermique initial. Il est alors possible de déterminer l'enthalpie globale de l'ensemble mais nous ne pouvons séparer convenablement les deux parties. Enfin, dans le troisième cas (courbe C), l'effet exothermique s'est produit après la fin de l'effet endothermique et la séparation a été alors plus facile. L'instant où apparaît l'effet exothermique reste apparemment imprévisible.

D'après ces constatations, nous sommes amenés à penser qu'à 1290 K l'alumine γ subit une transformation allotropique. La vitesse de transformation varie suivant le cas. Nous avons donc cherché à identifier les différentes alumines,ainsi traitées,à l'aide de leurs diagrammes de poudre Debye et Scherrer, par réfractométrie X.

Dans le cas de la méthode avec préchauffage, l'alumine γ se transforme au cours de son échauffement au-dessus du bain. Elle n'a pas pu être appliquée.

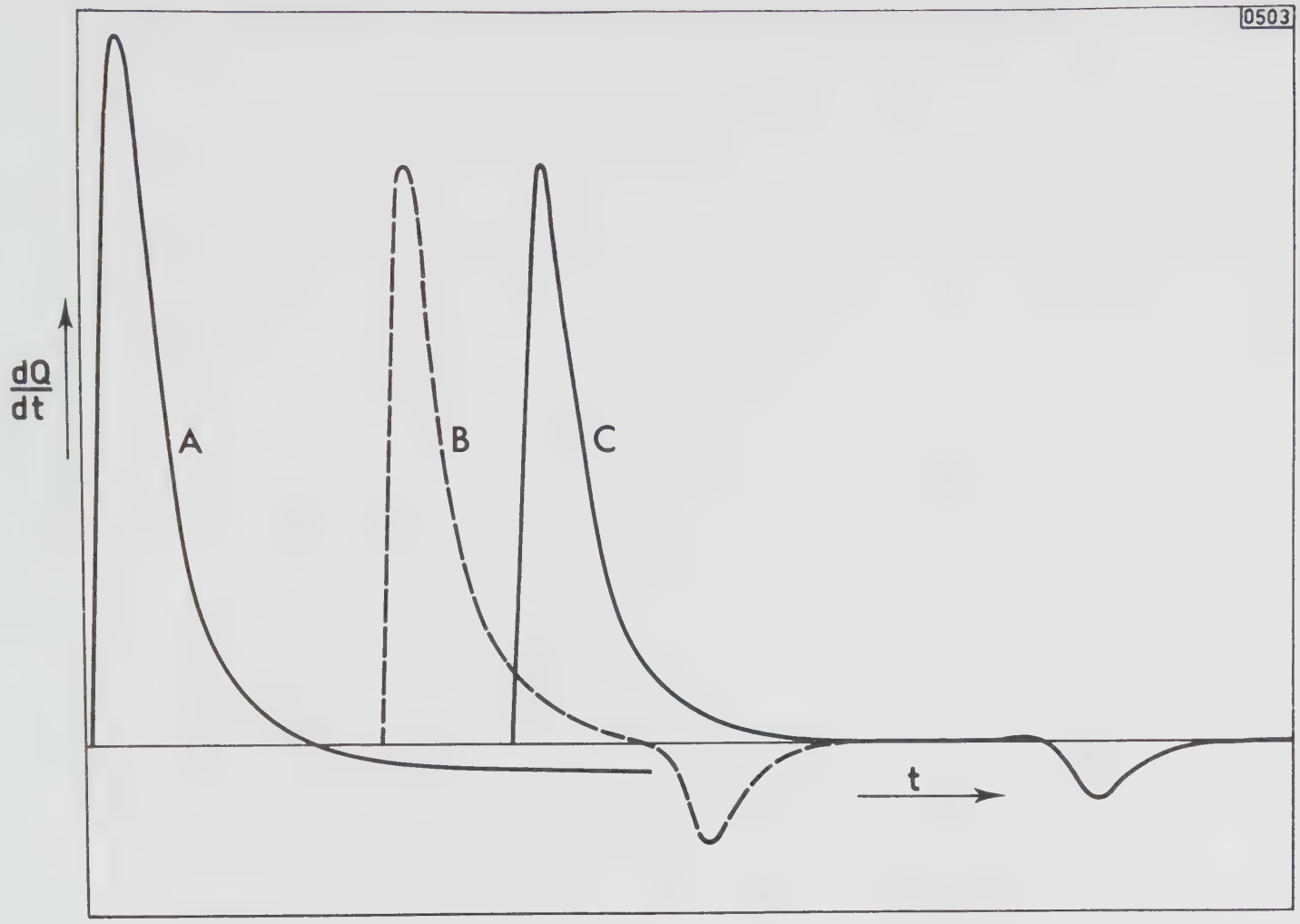


Figure 28

Thermogrammes correspondant au passage de l'alumine γ de 300 K à 1290 K.

Courbe A : la transformation est étalée dans le temps
Courbe B : la transformation se produit avant que l'équilibre thermique soit atteint
Courbe C : la transformation se produit après un temps de latence

2. IDENTIFICATION ET COMPARAISON DES DIFFERENTES ALUMINES PAR LES DIAGRAMMES DE RAYONS X

Nous avons établi systématiquement les diagrammes de R X de toutes les alumines avant et après leur traitement. Les billes α B α et les granulés E γ, fournis par C.A. de Gardanne de la Société PECHINEY-ALUMINIUM sont pris comme référence. Comparant les diagrammes des alumines ainsi obtenues avec ceux de B α et E γ, nous avons constaté qu'effectivement, à 1290 K, se produit une transformation plus ou moins complète de l'alumine γ en alumine α.

Le tableau ci-dessous résume ces comparaisons qualitatives :

TABLEAU IV

Etat initial	Traitement	Etat final
Bille B α	non traitée	α
Bille B γ	non traitée	γ + α
Granulé E γ	non traitée	γ
Bille B γ	traitée 1290 K pic exothermique (cas fig. B - C)	même diagramme que B α
Bille B γ	traitée 1290 K sans pic exothermique (cas fig. A)	α + γ
Granulé E γ	traitée 1290 K pic exothermique	α
Granulé E γ	traitée 1290 K sans pic exothermique	α + γ

Dans le cas de la figure C, nous avons pu séparer le pic endothermique (h_{endo}) du pic exothermique (h_{exo}).

Ainsi, nous avons déterminé h_{exo} et h_{endo}. Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans le tableau suivant. Chaque valeur est le résultat d'une dizaine de mesures.

TABLEAU V

Alumine	$\frac{h_{endo}}{kJ\ mol^{-1}}$	$\frac{h_{exo}}{kJ\ mol^{-1}}$
B γ	+ 134 $\pm$ 5	- 14,4 $\pm$ 0,8
E γ	+ 117 $\pm$ 5	- 18 $\pm$ 1

La cinétique des transformations reste inconnue. Il est vraisemblable que le pic exothermique obtenu ne corresponde qu'à une transformation incomplète qui fasse partie de la transformation globale de l'alumine γ en alumine α.

L'étude des transformations des différentes alumines de transition est, en effet, souvent complexe. De nombreux auteurs ont étudié le phénomène des transformations thermiques et hydrothermiques.L'étude de ces transformations est parfois particulièrement détaillée (79, 80). Les produits finals de ces transformations dépendent des hydrates d'alumine de départ et des conditions de température et de pression.

Ces transformations sont mal connues du point de vue énergétique. Les chiffres donnés dans la littérature sont rares et divergents. Les mesures des chaleurs de réaction à haute température sont très délicates, peu

précises et souvent indirectes.

L'analyse enthalpique différentielle est une méthode calorimétrique directe qui permet de mesurer quantitativement les chaleurs de réaction à haute température. La détermination de la chaleur de transformation des alumines de transition par l'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) est indispensable pour pouvoir établir un bilan énergétique dans notre étude.

3. ETUDE DE LA TRANSFORMATION DE L'ALUMINE γ en α PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

Ainsi que nous l'avons montré précédemment, il est difficile de déterminer directement l'enthalpie de dissolution dans la cryolithe fondue des alumines de transition. Le schéma suivant montre qu'il suffit de connaître d'une part l'enthalpie de dissolution de l'alumine α dans la cryolithe et d'autre part l'enthalpie de transformation h_{trans} d'une quelconque alumine de transition A pour pouvoir calculer l'enthalpie de dissolution de A dans la cryolithe.

$$A \xrightarrow[h_{trans}]{} \alpha + \text{Cryolithe} \xrightarrow[\bar{h}_{diss}\ \alpha]{} (A)_{\text{dissoute}}$$

Le bilan énergétique s'écrit :

$$\bar{h}_{diss}\ (A) = h_{trans} + \bar{h}_{diss,\ \alpha}$$

Nous avons donc entrepris l'étude de h_{trans} par A.E.D. Les résultats de l'étude de $\bar{h}_{diss\ \alpha}$ ont été donnés précédemment.

A. Principe - appareillage

L'appareillage est le même qu'en calorimétrie isotherme à ceci près que la régulation de température est remplacée par une programmation linéaire. L'analyse enthalpique différentielle se pratique par refroidissement ou par chauffage comme dans le cas présent. Tout effet thermique dans l'échantillon est enregistré en fonction du temps.

Dans le cas de l'alumine E γ, l'étude est effectuée entre 1140 K et 1300 K sous une légère surpression d'argon. Nous avons d'abord travaillé avec une vitesse de chauffe de 25 K h^{-1}. Les pics correspondant à la transformation étaient alors très étalés dans le temps et la ligne de base variait considérablement (dérive de zéro en l'absence du phénomène thermique). De ce fait, toute mesure précise était impossible. Nous avons travaillé alors avec une vitesse de chauffe de 5,5 K h^{-1}. Ces inconvenients ont alors disparu. L'utilisation d'une faible vitesse de chauffe présente en plus l'avantage d'être plus proche des conditions de réversibilité.

B. Résultats

Nous avons étudié dans ces conditions les transformations de l'alumine E γ et B γ. Les figures 29 et 30 représentent les thermogrammes types obtenus ; on voit que la cinétique du phénomène est complexe. Les thermogrammes de même forme ont été obtenus par l'A.T.D. avec l'appareil NETZSCH fonctionnant jusqu'à 1900 K, ce qui prouve que les transformations réalisées par calorimétrie sont complètes dans nos conditions expérimentales.

Seule l'enthalpie globale h_{trans} nous intéresse, quoique l'on puisse envisager éventuellement une étude cinétique ultérieure.

La réaction de transformation :

$$\gamma\ Al_2O_3 \rightarrow \alpha\ Al_2O_3 \quad h_{trans}$$

est exothermique. Le thermogramme obtenu s'étend dans le domaine de température 1203 K - 1303 K ; il représente H, la résultante de l'enthalpie de transformation de l'alumine γ en α et la variation d'enthalpie entre 1203 K et 1030 K de l'alumine, deux grandeurs de signes opposés dans le même domaine de température. Nous avons :

1) Al_2O_3 (γ, 1203 K) → Al_2O_3 (α, 1303 K) h

L'enthalpie molaire mesurée h n'est donc pas égale à h_{trans}.

L'équation (1) peut se décomposer des deux manières suivantes :

2) Al_2O_3 (γ, 1203 K) → Al_2O_3 (γ, 1303 K) $h\,^{1303}_{1203}$ (γ)

3) Al_2O_3 (γ, 1303 K) → Al_2O_3 (α, 1303 K) h_{trans} (1303 K)

ou

4) Al_2O_3 (γ, 1203 K) → Al_2O_3 (α, 1203 K) h_{trans} (1203 K)

5) Al_2O_3 (α, 1203 K) → Al_2O_3 (α, 1303 K) $h\,^{1303}_{1203}$ (α)

On déduit de ces équations :

6) $h = h_{trans}$ (1303 K) + $h\,^{1303}_{1203}$ (γ) = h_{trans} (1203 K) + h $^{1303}_{1203}$ (α)

La valeur de h obtenue par l'analyse enthalpique différentielle est égale à -25 kJ mol^{-1} pour E γ et -17 kJ mol^{-1} pour B γ.

Nous avons déduit, d'autre part, de JANAF thermochemical tables (73) les valeurs suivantes :

$h\,^{1303}_{1203}$ (γ) = 13,48 kJ mol^{-1} et $h\,^{1303}_{1203}$ (α) = 12,85 kJ mol^{-1}

ce qui nous conduit aux résultats consignés dans le tableau VI.

On trouve dans le tableau VII les résultats obtenus par d'autres laboratoires. YOKOKAWA *et al.* (81) ont obtenu les leurs par dissolution d'alumine α et γ dans un mélange d'oxyde de plomb, de bore et de cadmium. MUKAIBO *et al.* (83) opéraient par analyse thermique différentielle.

La figure 31 représente nos résultats concernant l'alumine γ pure (E γ) et ceux des auteurs précédents en fonction de la température. On voit que l'enthalpie de transformation est très sensible à la température. Dans l'hypothèse d'une variation linéaire, nos résultats sont en accord avec les valeurs que l'on peut déduire par interpolation entre les résultats de YOKOKAWA et MUKAIBO à 978 K et celui de KOSTOMAROFF à 1473 K.

TABLEAU VII

$\frac{T}{K}$	$\frac{-h_{trans}}{kJ\ mol^{-1}}$	Références
978	22,17	YOKOKAWA *et al.*
978	20,92	MUKAIBO *et al.* (82)
1203	37,9 pour E γ 29,85 pour B γ	Ce travail
1303	38,5 pour E γ 30,48 pour B γ	Ce travail
1473	33,5	MUKAIBO *et al.* (82)
1473	46,0	KOSTOMAROFF *et al.* (83)

II. ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINE γ DANS LA CRYOLITHE

Comme nous l'avons montré antérieurement, l'enthalpie de dissolution de l'alumine γ peut-être déduite de celle de l'alumine α par la relation :

$$\bar{h}_{diss,\ Al_2O_3\ \gamma\ (r)} = \bar{h}_{diss,\ Al_2O_3\ \alpha\ (r)} + h_{trans}$$

Le calcul s'effectue à 1290 K puisque c'est à cette température que nous avons mesuré $h_{diss,\ Al_2O_3\ \alpha}$ (r) pour $0 < r < 12$. Pour l'alumine γ pure E γ, nous avons pris pour ce calcul h_{trans} (1290 K) = - 38,4 kJ mol^{-1} valeur obtenue par interpolation entre nos résultats à 1203 K et 1303 K. Nous sommes ainsi arrivés aux résultats consignés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

$r_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss}\ (Al_2O_3)$ / kJ mol^{-1}	$r_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss}\ (Al_2O_3)$ / kJ mol^{-1}
0	219	7	108
1	171	8	108
2	142	9	108
3	125	10	108
4	117	12	108
5	108	12	108
6	108	12,7	38

On voit que l'enthalpie partielle de dissolution à dilution infinie de l'alumine γ dans la cryolithe est égale à + 219,0 kJ mol^{-1}. Cette valeur est très proche de celle que nous avons déduite de quelques mesures directes de dissolution de l'alumine E γ dans la cryolithe à dilution infinie (+ 217 kJ mol^{-1}) en prenant :

$$h\ (1290) - h\ (300) = + 117\ \text{kJ mol}^{-1}$$

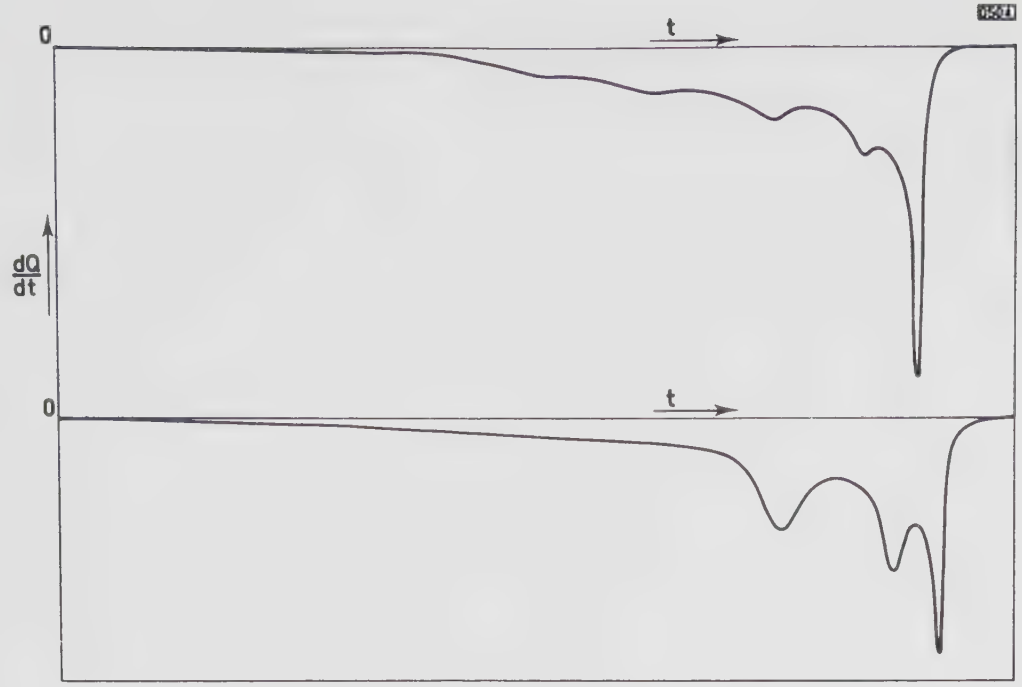


Figure 29

Thermogrammes d'A.E.D.
de l'alumine Eγ.

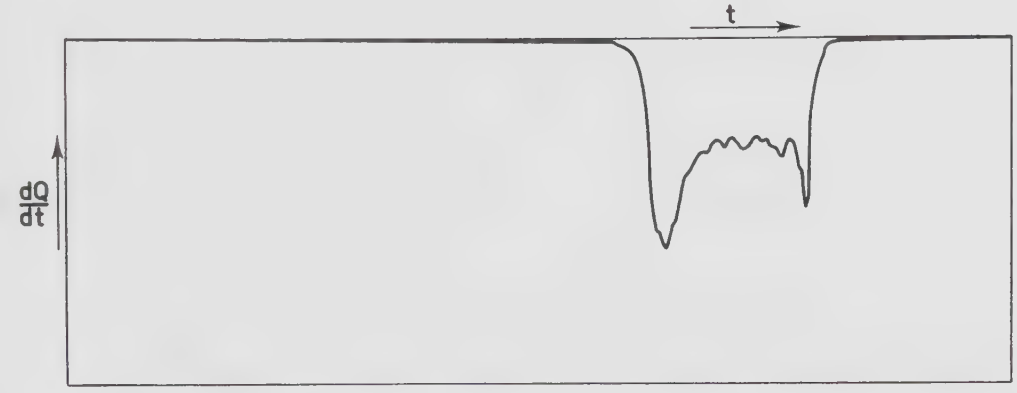


Figure 30

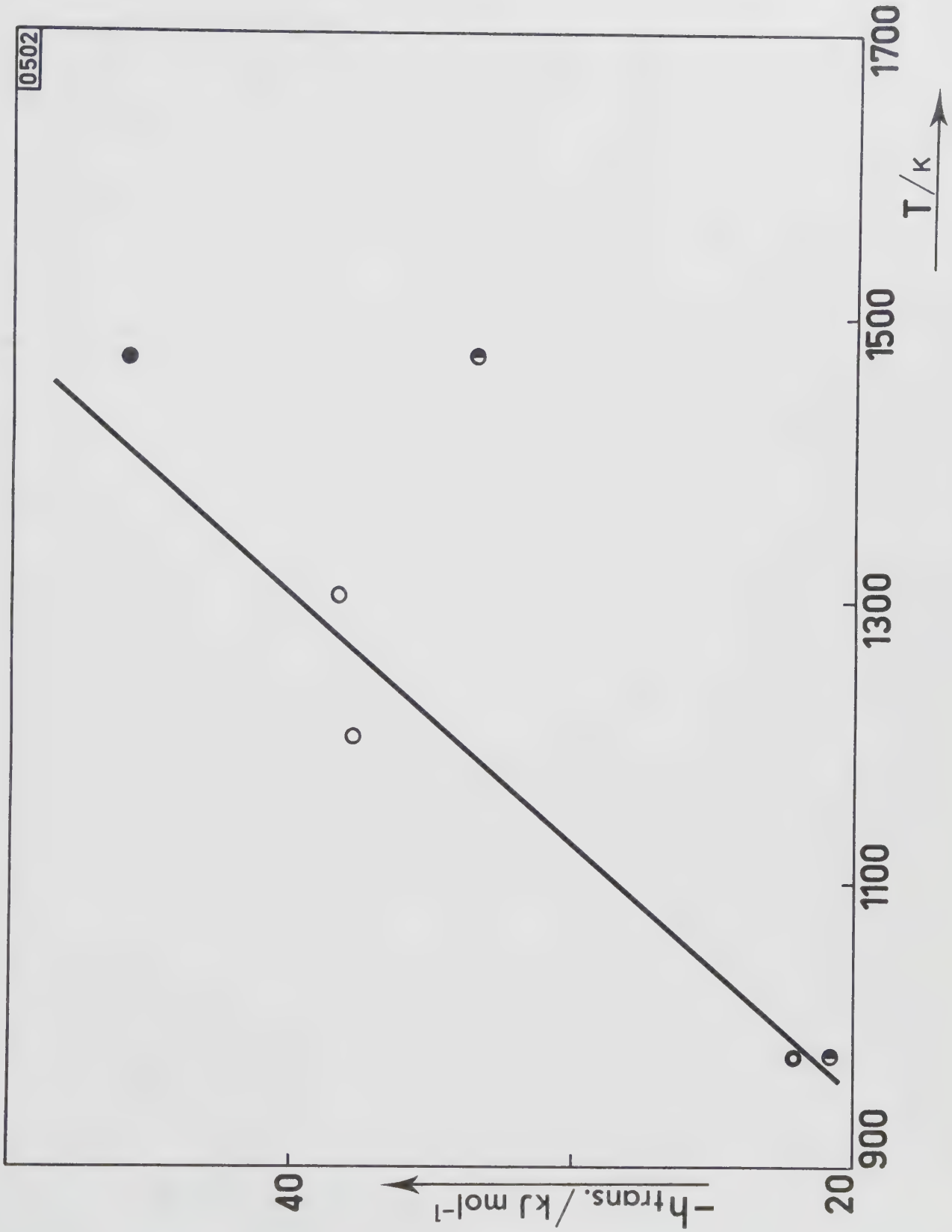
Thermogramme d'A.E.D.
de l'alumine Bγ.

Figure 31

Enthalpie molaire de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'alumine

en fonction de la température

- ◎ YOKOKAWA *et al.* (81)
- ◑ MUKAIBO *et al.* (82)
- ● KOSTOMAROFF *et al.* (83)
- ○ Ce travail


0502
$-h_{trans.}$ / kJ mol^{-1}
40
20
900
1100
1300
1500
1700
T / K

Nous avons déterminé également l'enthalpie de dissolution de l'alumine B γ avant et après son traitement par l'analyse enthalpique différentielle. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 32. L'écart entre les deux courbes I et II de la figure 32 n'est autre que l'enthalpie de transformation γ → α dans le bain. La valeur moyenne de cet écart (prise entre 1 % et 5 % d'alumine) est calculée comme étant égale à $- 34\ kJ\ mol^{-1}$.

III. DISCUSSION

L'alumine γ se transforme en alumine α dans la cryolithe fondue à 1290 K. Cette transformation allotropique est instantanée et exothermique. Par conséquent, l'enthalpie de dissolution de l'alumine γ est plus faible que celle de l'alumine α. Ce phénomène a une importance du point de vue industriel. En effet, les cuves d'électrolyse se refroidissent d'une façon notable lorsqu'elles sont chargées en alumine. Ce refroidissement est un des grands soucis des techniciens de l'électrolyse de l'alumine. Il est préférable d'utiliser l'alumine γ pour limiter le plus possible ce refroidissement des cuves.

Pour obtenir de l'alumine γ, il suffit de calciner les hydrates jusqu'à 1173 K environ, au lieu de 1473 K pour l'alumine α. Il est vrai que l'énergie de transformation de l'alumine γ est récupérée pendant la calcination de 1173 K à 1473 K, mais cette quantité d'énergie ne suffit pas pour compenser les pertes thermiques des fours de calcination.

Au point de vue de la cinétique de dissolution, l'utilisation de l'alumine γ devrait présenter également des avantages. Les cristaux d'alumine γ sont plus petits que ceux de l'alumine α. De ce fait, l'alumine γ

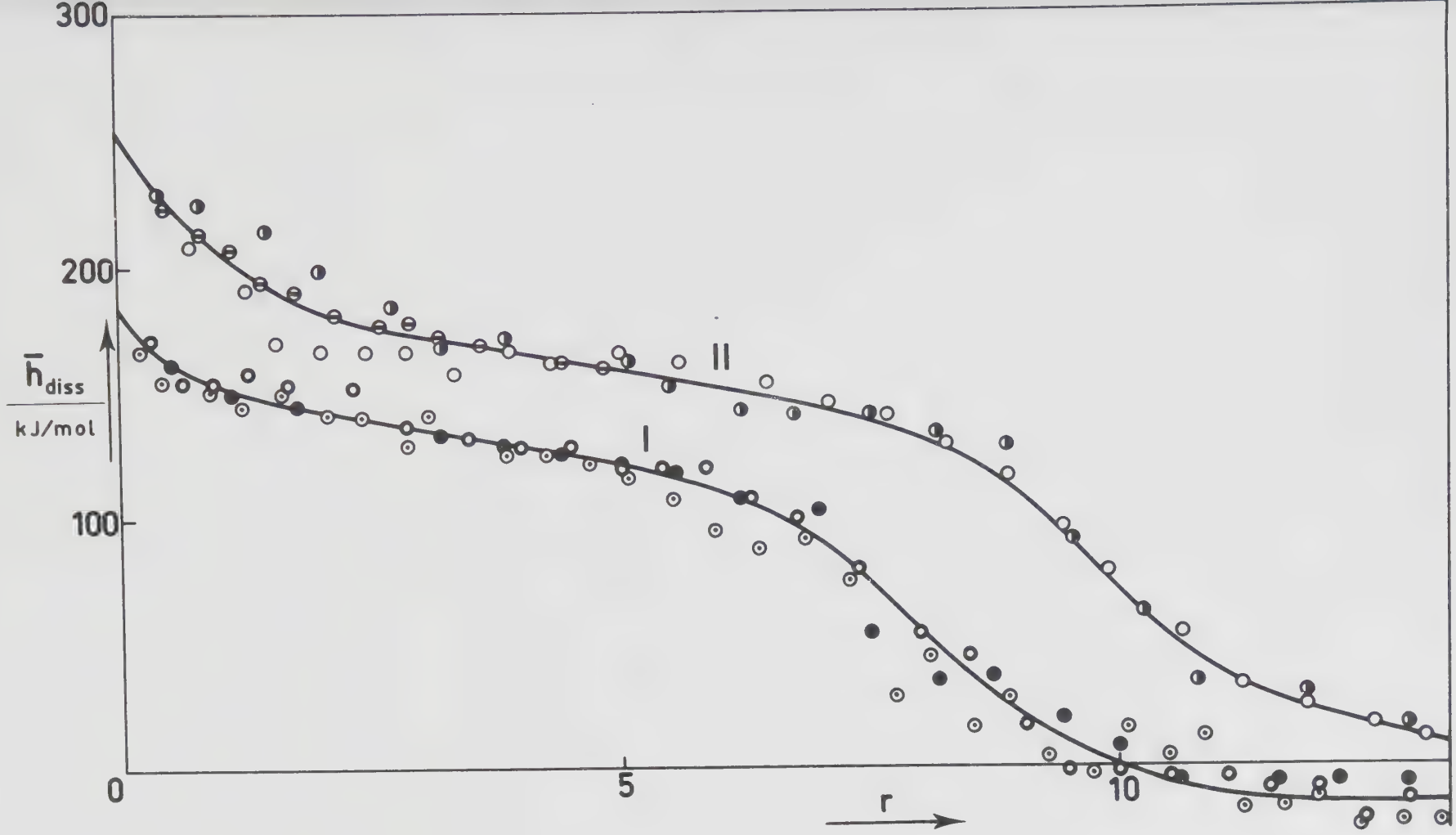


Figure 32

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'alumine Bγ avant et après son traitement dans la cryolithe pure.

Courbe I : Bγ avant A.E.D.

Courbe II : Bγ après A.E.D.

Chaque symbole représente une série de mesures.

devrait se dissoudre plus facilement et plus vite que l'alumine α. Ceci a été vérifié par nos résultats sur l'étude thermocinétique que nous verrons plus loin.

Le grand pouvoir d'adsorption des gaz par l'alumine γ est un des facteurs qui devrait favoriser l'utilisation de celle-ci. En effet, pendant la période de préchauffage au-dessus des bains cryolithiques, l'alumine pourrait adsorber une partie non négligeable des gaz dégagés par l'électrolyse tels que CO, CO_2 et surtout le fluor.

L'adsorption des gaz CO et CO_2 par l'alumine devrait permettre de limiter la pollution de l'atmosphère dans les usines de l'électrométallurgie de l'aluminium, tandis que l'adsorption des fluorures par l'alumine γ permet à celle-ci de se dissoudre plus facilement dans la cryolithe fondue.

Nous avons vérifié également que l'enthalpie due à la grande aire de l'alumine γ (l'énergie de surface) est négligeable devant l'enthalpie de dissolution de l'alumine (annexe V). Seul inconvénient, c'est que l'eau adsorbée par l'alumine γ (et pas pour l'alumine α) hydrolyse les produits fluorés.

Tous ces facteurs militent donc en faveur de l'utilisation d'alumine γ pour la production de l'alumine par électrolyse de l'alumine dans des bains cryolithiques.

Il appartient aux fabricants d'aluminium de voir si l'utilisation de l'alumine γ est possible avec les types d'usines qui existent actuellement car chaque type d'alumine convient pour chaque type d'usine.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE THERMOCINÉTIQUE

DE LA DISSOLUTION D'ALUMINES

DANS DES MÉLANGES CRYOLITHIQUES

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE SUR LA CINÉTIQUE DE DISSOLUTION D'ALUMINES

L'étude cinétique de la dissolution des alumines est difficile techniquement car les méthodes d'analyse quantitative de l'alumine dans la cryolithe sont délicates et peu précises. Les résultats expérimentaux obtenus par divers laboratoires sont contradictoires. Il n'existe pas de méthode universelle. L'interprétation théorique du phénomène de dissolution de l'alumine est pratiquement impossible en raison de la méconnaissance de la structure du mélange.

La méthode la plus simple, utilisée par de nombreux chercheurs, est visuelle avec chronométrie (84-86, 95). On repère l'instant de chargement de l'alumine et celui de la disparition de cette dernière (le bain devient transparent). La méthode visuelle a été utilisée par LATREILLE (91) en couplant la cinématographie et la photographie.

Dans l'ouvrage de ABRAMOV *et al.* (84), on trouve les résultats cinétiques de PARRAVANO *et al.* (97) obtenus par les mesures de conductivité.

Certains auteurs (93, 94) utilisent le disque tournant et étudient le phénomène hydrodynamique du mouvement du liquide au voisinage du disque. La formule de LEVITCH (92) permet de déduire la vitesse de dissolution de l'échantillon constituant le disque :

$$v = 1{,}95\ r^2 D^{2/3}\ \gamma^{-1/6}\ (C_o - C)\ \omega^{1/2}$$

où r est le rayon de l'échantillon ;

γ, la viscosité cinématique du milieu ;

ω, la vitesse de rotation du disque ;

C, la concentration de la solution ;

C_o, la concentration de saturation à la température expérimentale. Cette équation est valable pour les solutions aqueuses (3) et vérifiée expérimentalement pour les sels fondus par JANE TCHI-IOUN *et al.* (96).

Les facteurs susceptibles d'influencer la cinétique de dissolution de l'alumine sont :

- la teneur en alumine du bain ;
- l'aire spécifique et la granulométrie de l'alumine ;
- la température de calcination qui modifie la structure de l'alumine, sa composition, etc. ;
- les additifs fluorés (NaF, AlF_3, CaF_2, ...) ;
- la diffusion résultant de la densité, de la viscosité du mélange ;
- l'agitation mécanique.

PARROVANO *et al.* ont étudié les comportements des diverses alumines,obtenues par différents procédés, par des mesures de conductivité du mélange. Après un chargement de 15 g d'alumine dans 100 g de cryolithe, la conductivité du mélange a été déterminée. Selon ces auteurs, l'alumine

obtenue par le procédé BAYER et calcinée à 1473 - 1573 K se dissolvait plus lentement que celle obtenue par la décomposition des hydrates ou du nitrate d'aluminium par calcination à des températures supérieures à 1173 K (procédé de BLANC). Par contre, "l'alumine BAYER" a exigé moins de temps pour se dissoudre que l'alumine obtenue par le procédé électrothermique de HAGLUND. Les chiffres suivants ont été donnés par ces auteurs :

$$[t_{BLANC} = 4\ mn] < [t_{BAYER} = 6\ mn] < [t_{HAGLUND} = 9\ mn]$$

La vitesse de dissolution est donc liée à la structure de l'alumine.

On trouve dans l'ouvrage de ABRAMOV *et al.* (84), les résultats cinétiques obtenus par lui-même (98). Des bains de masse de 30 g ont été maintenus à 1273 K et agités au moyen d'une tige en platine. L'alumine préchauffée à 1273 K a été introduite dans le bain. On déclanchait le chronomètre immédiatement après le chargement de l'alumine. Lorsque l'alumine était complètement dissoute, le bain devenait transparent et on repérait ce moment en stoppant le chronomètre. Les auteurs indiquent qu'il n'y avait pas de différence du point de vue cinétique entre l'alumine calcinée à 1473 K (pendant 40 mn) et l'alumine calcinée à fond qui contenait 90 % d'alumine α.

Dans un bain agité, MOSOCZI (85) a constaté que l'influence de la composition de phase sur la vitesse de dissolution de l'alumine est considérable. Les alumines α pure et γ obtenues par calcination de l'hydrate d'alumine à 1473 K et 1073 K ont été utilisées. L'alumine α pure se dissolvait bien plus lentement que l'alumine γ. Les résultats de MOSOCZI ne contredisent pas ceux de ABRAMOV car les alumines utilisées n'ont pas été traitées de la même manière.

Par contre, DROBOT *et al.* (89) n'ont observé aucune différence significative de vitesse de dissolution entre trois échantillons contenant 40 %, 29 % et 22 % d'alumine α. Toutefois, le facteur granulométrique et la diffusion, d'après DROBOT, joueraient un rôle prépondérant dans la cinétique de dissolution de l'alumine. MOSOCZI (85) a constaté que l'alumine obtenue industriellement, n'étant pas très pure, ne se dissolvait pas bien car étant réparties sur la surface des particules d'alumine, les impuretés limitent la mouillabilité de l'alumine. Ces impuretés pénètrent également dans le réseau cristallin de l'alumine, augmentent la compacité et diminuent ainsi la vitesse de dissolution. Les résultats expérimentaux de MOSOCZI ont montré que la vitesse de dissolution de l'alumine est influencée par la surface totale de l'alumine et la teneur de celle-ci en alumine α. En déterminant la variation massique d'une bille d'alumine calcinée à 1873 K, MOSOCZI a déduit que la vitesse de dissolution de l'alumine est égale à 10-20 $mg/cm^2 mn$. L'auteur a constaté que l'alumine en poudre se dissout avec une vitesse bien inférieure à celle de l'alumine sous forme de bille. Ce phénomène a été expliqué par le fait que dans la dissolution de la matière en poudre, il se produit une sursaturation du bain qui se trouve entre les cristaux d'alumine.

Comme ABRAMOV, la méthode visuelle a été utilisée par WINKAUS (86). Les essais de dissolution étaient réalisés à différentes températures (de 1293 à 1393 K). Ces résultats expérimentaux montrent que l'échantillon,contenant 90 % d'alumine α et l'échantillon où la teneur en alumine α ne dépasse pas 5 %,se dissolvaient de manière très différente, quantitativement et qualitativement, surtout à 1293 K. Quand la température atteignait 1393 K, aucune différence n'était observée. Lorsque l'échantillon riche en alumine α était introduit dans le bain, maintenu à 1293 K, des agrégats peu stables se formaient et tombaient lentement vers le bas du creuset contenant la cryolithe. Ces agrégats pouvaient disparaître facilement par l'agitation. Par

contre, l'échantillon pauvre en alumine α, plus fin, formait une croûte solide à la surface du bain, laquelle, d'abord adhérente à la paroi du creuset, se détachait ensuite et tombait au fond du creuset sans se désintégrer. Cette croûte contenait de l'alumine α et de la cryolithe d'après les analyses aux rayons X. A cause de la formation de la croûte, la vitesse de dissolution de l'alumine γ est alors plus faible que celle de l'alumine α. Cela est en contradiction avec les affirmations d'autres auteurs (86, 87, 90, 95) qui constataient que la vitesse de dissolution diminue lorsque la teneur en alumine α augmente. L'influence de la granulométrie était faible à 1293 K et plus prononcée à des températures plus élevées. Selon BELLIAEV *et al.* (87, 90), la plus grande vitesse de dissolution dans la cryolithe fondue appartient à l'alumine calcinée à 1073 - 1173 K, cette vitesse diminuant lorsque la température de calcination augmente, autrement dit lorsque la teneur en alumine α augmente. WINKHAUS a expliqué la grande vitesse de dissolution de l'alumine α par les faibles forces de surface qui lient les cristaux. Les forces de surface de l'alumine γ sont plus élevées. D'après ses observations cinématographiques et photographiques, LATREILLE (91) a conclu :

- que la vitesse de dissolution de l'alumine en poudre dans la cryolithe fondue est commandée par la surface apparente des amas formés dans le bain ;
- qu'à des températures très voisines du point de fusion de la cryolithe pure, la vitesse de dissolution diminue peu lorsque la concentration du bain passe de 0 à 6 % en masse d'alumine ;
- qu'elle diminue rapidement ensuite.

Parmi les auteurs cités ci-dessus, seuls MOSOCZI (85) et THONSTAD *et al.* (95) ont fait des mesures avec des mélanges fortement agités. Selon

MOSOCZI (85), avec une vitesse d'agitation de 150 tours/mn, le renouvellement de la couche de diffusion du bain autour des particules d'alumine est plus rapide et le dépôt de l'alumine ne peut pas se faire. Lorsque la vitesse d'agitation diminue jusqu'à 115 tours/mn, toujours selon cet auteur, l'alumine se dépose et sa vitesse de dissolution diminue considérablement. GERLACH (99) n'a pas constaté l'influence de la vitesse d'agitation, sa méthode consistait à faire dissoudre une plaquette d'alumine déposée au fond du creuset contenant de la cryolithe. Comme la plupart des auteurs, GERLACH a trouvé que l'alumine α se dissout moins rapidement que l'alumine γ et que la cinétique de dissolution de l'alumine varie suivant sa concentration. GERLACH attribuait à cette variation deux lois cinétiques : dans le domaine de concentration compris entre 0 et 5 %, la dissolution suit une loi d'ordre zéro et au-dessus de 5 %, l'ordre de la réaction de dissolution est égal à un.

Enfin, la méthode hydrodynamique a été appliquée par SHURYGIN *et al.* (93, 94). Cette méthode ne correspond pas à la réalité pratique. En effet, dans l'industrie de l'aluminium, l'alumine utilisée est sous forme de poudre. Une partie se trouve dans la croûte contenant aussi de la cryolithe (86). L'élévation de la température du mélange cryolithe-alumine accélère le processus de dissolution de cette dernière. Dans le domaine de faible concentration en alumine, le temps de dissolution peut être considéré comme inversement proportionnel à la constante de vitesse. On peut déduire ainsi l'énergie d'activation de dissolution E_d à partir de la fonction : $- \ln t_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Le tableau IX regroupe quelques résultats obtenus par divers auteurs.

En ce qui concerne l'influence d'additifs fluorés sur la cinétique de dissolution, on constate qu'il y a encore des contradictions entre les

TABLEAU IX

Solvant	$\frac{E_d}{kJ\ mol^{-1}}$	Domaine de température	Référence
Na_3AlF_6	184,0	T < 1343 K	(95)
	83,7	T > 1343 K	(95)
	125,5	1293 < T < 1393 K	(86)
	101,0	1343 K < T	(93)

résultats expérimentaux. La diminution de la vitesse de dissolution de l'alumine lorsqu'on ajoute du fluorure de calcium et du fluorure d'aluminium a été observée par de nombreux auteurs (87, 88, 90).

Par contre, le fluorure de sodium ajouté au bain facilite la dissolution de l'alumine (86, 88). THONSTAD (95) n'a constaté aucune modification de la cinétique par les additifs fluorés lorsqu'on se trouve dans le domaine de faibles concentrations en alumine.

On voit que plusieurs facteurs interviennent en même temps dans le processus de dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue. Tous les auteurs cités précédemment ont déterminé la durée totale de dissolution. Autrement dit, les chiffres relatifs à cette durée totale de dissolution comprennent plusieurs phénomènes : le temps de destruction du réseau cristallin, la durée des réactions chimiques éventuelles, le temps relatif à la diffusion des espèces chimiques, etc. Il est impossible de comparer les résultats expérimentaux cités dans la littérature en raison de la diversité des alumines utilisées et des méthodes de mesures employées

par les différents auteurs. Pour comprendre le processus de dissolution, il est indispensable de séparer les phénomènes, c'est ce que nous avons tenté de réaliser par notre étude thermocinétique.

CHAPITRE II

LE PRINCIPE DE CORRECTION DES THERMOGRAMMES ENREGISTRES AU MICROCALORIMÈTRE TIAN-CALVET

On sait qu'avec le microcalorimètre TIAN-CALVET, une partie de la chaleur dégagée ou absorbée par le phénomène étudié passe par les thermocouples, déterminant une différence de potentiel proportionnelle à la différence de température entre les soudures et qui est proportionnel au flux thermique. De cette façon, le thermogramme obtenu est celui représentant, au cours du temps, l'évolution de la température entre l'enceinte interne et l'enceinte externe. Le thermogramme obtenu ne représente donc la cinétique du phénomène que d'une manière transformée en raison de l'inertie thermique du système. La propagation de la chaleur est en réalité un phénomène de diffusion.

Désignons par $\theta(t)$, les thermogrammes enregistrés et $W(t)$, la puissance calorifique (impulsion) produite au sein de la cellule en fonction du temps.

Dans beaucoup de cas, la courbe obtenue par l'envoi d'un choc thermique peut-être analysée par deux exponentielles :

$$\theta(t) = a_1 e^{-\omega_1 t} + a_2 e^{-\omega_2 t}$$

$\frac{1}{\omega_1}$ et $\frac{1}{\omega_2}$ sont les constantes du calorimètre pour un montage déterminé.

Dans tous les cas de choc thermique, la courbe balistique qui représente la température θ enregistrée en fonction du temps t écoulé depuis le choc est exprimée par une suite indéfinie de termes exponentiels.

$$\theta(t) = a_1 e^{-\omega_1 t} + a_2 e^{-\omega_2 t} + a_3 e^{-\omega_3 t} + \ldots$$

Le problème à résoudre est celui d'obtenir la courbe W(t) à partir de la courbe enregistrée θ(t).

I. EQUATION DES PHENOMENES BALISTIQUES

Une courbe balistique indique toujours, dans le cas d'une thermogénèse positive, une température qui croît, passe par un maximum puis décroît progressivement. La courbe présente un maximum aigu lorsque la durée de production de la puissance W est brève.

1. ORDONNEE DU MAXIMUM DU THERMOGRAMME ENREGISTRE

Si la durée du débit de chaleur développée dans la cellule laboratoire est suffisamment courte par rapport à la constante de temps du calorimètre, l'ordonnée θ_m du maximum du thermogramme est proportionnelle à la quantité d'énergie produite W. Nous le voyons sur le tableau suivant :

TABLEAU X

n°	$\frac{W}{J}$	u_o (sec)	$\frac{\theta_m}{mm}$	$\frac{\frac{\theta_m}{W}}{mm\ J^{-1}}$
1	8,555	5	8,0	0,935
2	17,110	10	16,0	0,935
3	34,220	20	32,5	0,949
4	68,440	40	64,5	0,942
5	102,660	60	96,0	0,935
6	171,100	100	154,0	0,900

On voit que la variation du rapport $\frac{\theta_m}{W}$ est faible (de l'ordre de 1,5 %) quand la durée u_o ne dépasse pas 60 s.

2. CAS OU LE DEBIT VARIE ET LA DUREE u_o EST FAIBLE

Le tableau ci-dessous traduit les résultats obtenus lorsqu'on utilise des puissances variables pendant une durée fixe (20 s).

TABLEAU XI

n°	$\frac{W}{J}$	$\frac{t}{sec}$	$\frac{\theta_m}{mm}$	$\frac{\frac{\theta_m}{W}}{mm\ J^{-1}}$
1	33,800	20	32,5	0,961
2	75,560	20	73,0	0,966
3	48,300	20	47,0	0,973
4	96,640	20	94,3	0,975
5	134,080	20	131,5	0,980

On constate que la variation du rapport $\frac{\theta_m}{W}$ est de l'ordre de 2 %.

3. EQUATION DES PHENOMENES BALISTIQUES

D'une manière générale, toutes les courbes balistiques enregistrées au microcalorimètre sont, d'après LAVILLE(100), représentables par une somme d'exponentielles dont les constantes de temps décroissent rapidement.

On peut présenter la température sous la forme :

$$\theta(t) = a_1 e^{-\omega_1 t} + a_2 e^{-\omega_2 t} + \ldots \qquad (1)$$

Lorsqu'on envoie une impulsion infiniment petite Wdu, la réponse du calorimètre à l'instant t peut s'exprimer par :

$$d\theta = Wdu \left[a_1 e^{-\omega_1 (t-u)} + a_2 e^{-\omega_2 (t-u)} + \ldots\right] \qquad (2)$$

Si W est une fonction de u, nous avons :

$$\theta = a_1 \int_0^t W(u) e^{-\omega_1 (t-u)} du + a_2 \int_0^t W(u) e^{-\omega_2 (t-u)} du \qquad (3)$$

La plupart des calorimètres TIAN-CALVET sont de telle sorte que les courbes balistiques soient représentables par une somme de deux exponentielles. Pour simplifier, prenons comme exemple un microcalorimètre ayant deux constantes de temps.

Dans ce cas, on a : $a_1 = a_2 = a$ car $\theta = 0$ à l'instant $t = 0$

$$\theta = a \left[\int_0^t W(u) e^{-\omega_1 (t-u)} du - \int_0^t W(u) e^{-\omega_2 (t-u)}\right] \qquad (4)$$

4. THEORIE DE LA CORRECTION DES THERMOGRAMMES

Nous faisons ici un bref rappel de la théorie sur la correction des thermogrammes. Pour le détail et pour les cas complexes, on trouve dans (101) la théorie complète et les calculs détaillés. Considérons

l'équation (4), nous avons :

$$\theta = \theta_1 + \theta_2$$

avec $\theta_1 = a \int_0^t W(u) e^{-\omega_1 (t-u)} du$ (5)

et $\theta_2 = -a \int_0^t W(u) e^{-\omega_2 (t-u)} du$ (6)

Dérivons par rapport à t : $\theta_1' = -\omega_1 \theta_1 + aW_{(t = u)}$ (7)

$$\theta_2' = -\omega_2 \theta_2 - aW_{(t = u)} \quad (8)$$

donc $\theta' = -\omega_1 \theta_1 - \omega_2 \theta_2$ (9)

soit : $\theta + \frac{1}{\omega_2} \theta' = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_2} \theta_1$ (10)

où $\theta + \frac{1}{\omega_1} \theta' = -\frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_2} \theta_2$ (11)

On peut procéder de la même façon sur θ_1 et θ_2.

On aboutira à la relation suivante :

$$\theta_1 + \frac{1}{\omega_1} \theta_1' = \frac{a}{\omega_1} W \quad (12)$$

$$\theta_2 + \frac{1}{\omega_2} \theta_2' = -\frac{a}{\omega_2} W \quad (13)$$

C'est à partir de ce raisonnement mathématique que E. CALVET et F. CAMIA ont proposé une méthode graphique de correction des thermogrammes.

Pour pouvoir effectuer la correction, on commence par déterminer les constantes de temps de l'appareil en produisant une courbe balistique dans les mêmes conditions que celles où se produisent les phénomènes étudiés. Connaissant, par exemple, les deux constantes de temps τ_1 et τ_2 de l'appareil, la correction est faite de la façon suivante : (fig. 33)

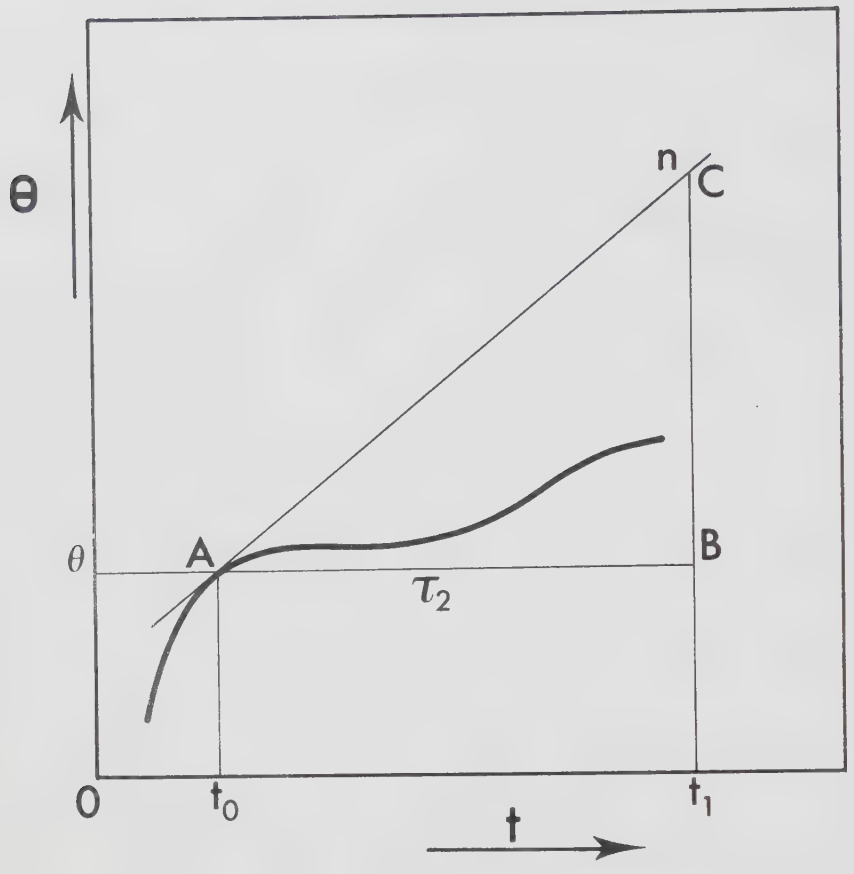


Figure 33

Principe d'analyse d'un thermogramme enregistre

soit θ, la courbe enregistrée et A, un point sur cette courbe ;

soit C, l'intersection de la tangente An avec la verticale t_1B (tel que $\overline{AB} = \tau_2$). On a : $\overline{t_1C} = \overline{t_1B} + \overline{BC} = \theta' = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_2} \theta_1$

Le point C n'est autre chose qu'un point sur la courbe θ_1 à une constante près. On peut donc reconstruire point par point la courbe $\theta_1 = f(t)$. A partir de θ_1, on peut construire W en utilisant τ_1 car W et

θ_1 sont liés par la relation suivante :

$$\theta_1 + \frac{1}{\omega_1}\ \theta'_1 = \frac{a}{\omega_1}\ W$$

On obtient les points de la courbe W à une constante près $\left[\frac{a_1(\omega_2 - \omega_1)}{\omega_1\ \omega_2}\right]$ et avec un décalage des abscisses $(\tau_1 + \tau_2)$.

II. DETERMINATION DES CONSTANTES DE TEMPS DU MICROCALORIMETRE

Lorsque l'on envoie une puissance W pendant une durée u_o *déterminée*, au lieu de du, l'équation (4) peut s'écrire :

$$\theta = aW \int_0^{u_o} \left[e^{-\omega_1(t-u)} - e^{-\omega_2(t-u)}\right] du$$

ou

$$\theta = aW \left[\left(\frac{e^{\omega_1 u_o} - 1}{\omega_1}\right)e^{-\omega_1 t} - \left(\frac{e^{\omega_2 u_o} - 1}{\omega_2}\right)\right]$$

ou bien

$$\theta = A_1 e^{-\omega_1 t} - A_2 e^{-\omega_2 t}$$

avec

$$A_1 = aW\left(\frac{e^{\omega_1 u_o} - 1}{\omega_1}\right) \text{ et } A_2 = aW\left(\frac{e^{\omega_2 u_o} - 1}{\omega_2}\right)$$

Connaissant la puissance utilisée (W) et la durée u_o, on peut en déduire ω_1 et ω_2 de la façon suivante : (fig. 33bis)

On trace la courbe $\ln \theta = f(t)$. On déduit ω_1 à partir de la pente de la droite CF. Pour obtenir ω_2, on retranche des ordonnées de la courbe $\ln \theta$ celles des points de la même abscisse de la droite CF. On obtient ainsi la droite BD. On déduit de la pente, de la droite BD, la valeur de ω_2

et ainsi de suite.

Les constantes de temps du microcalorimètre utilisé pour l'étude thermocinétique sont 147,4, 26,3 et 13 s. La dernière constante de temps ($1/\omega_3$ = 13 s) varie légèrement d'une expérience à l'autre. Les thermogrammes corrigés avec les trois constantes de temps présentent des imprécisions. Nous avons préféré n'utiliser que deux principales constantes de temps dans notre *étude thermocinétique comparative*. Les coefficients A_n sont : A_1 = +275, A_2 = -675, A_3 = +400. Remarquons que $A_1 + A_2 + A_3 = 0$.

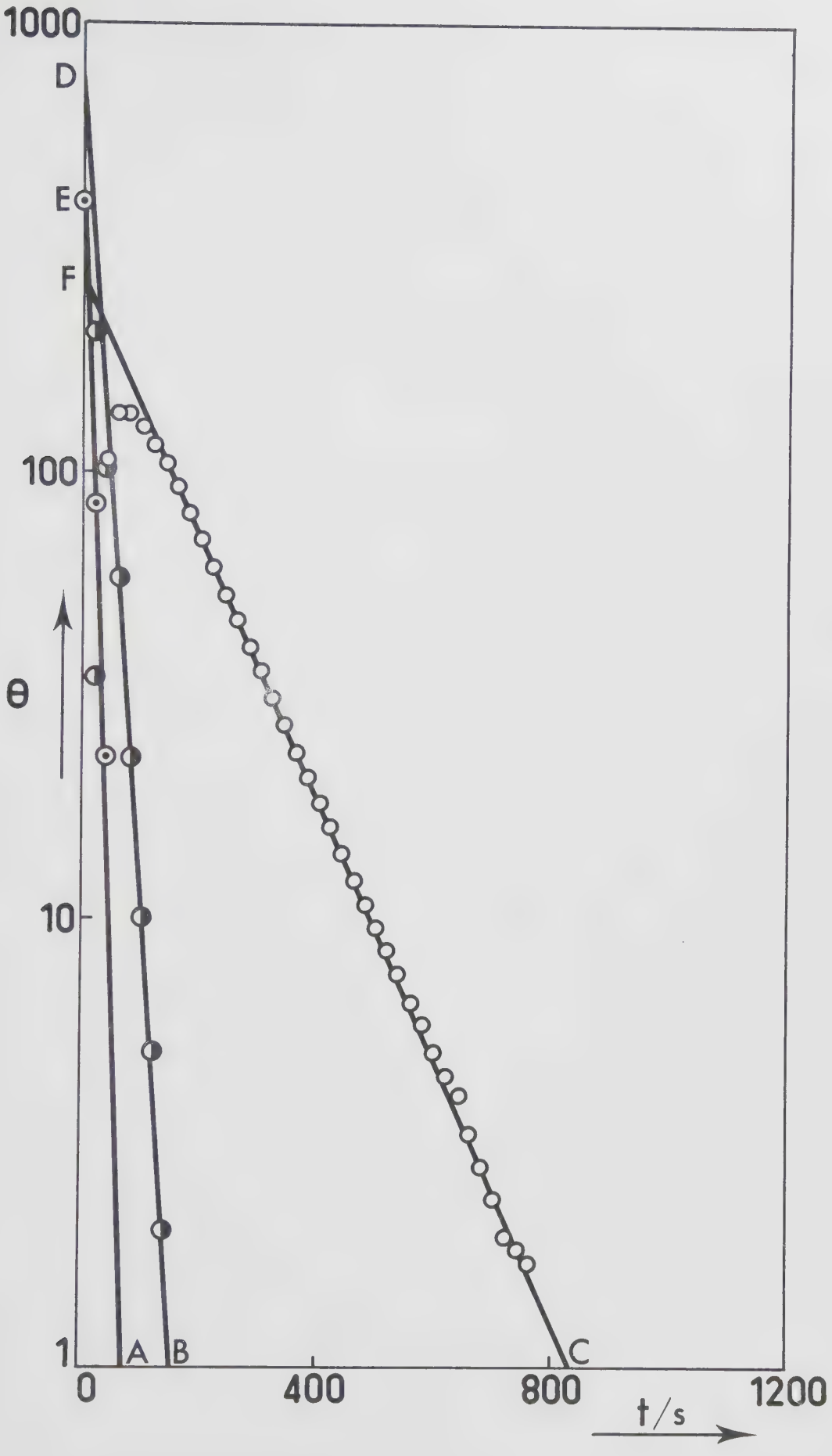


Figure 33bis

Principe de détermination des constantes de temps du microcalorimètre

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

I. DISSOLUTION D'ALUMINES DANS LA CRYOLITHE PURE

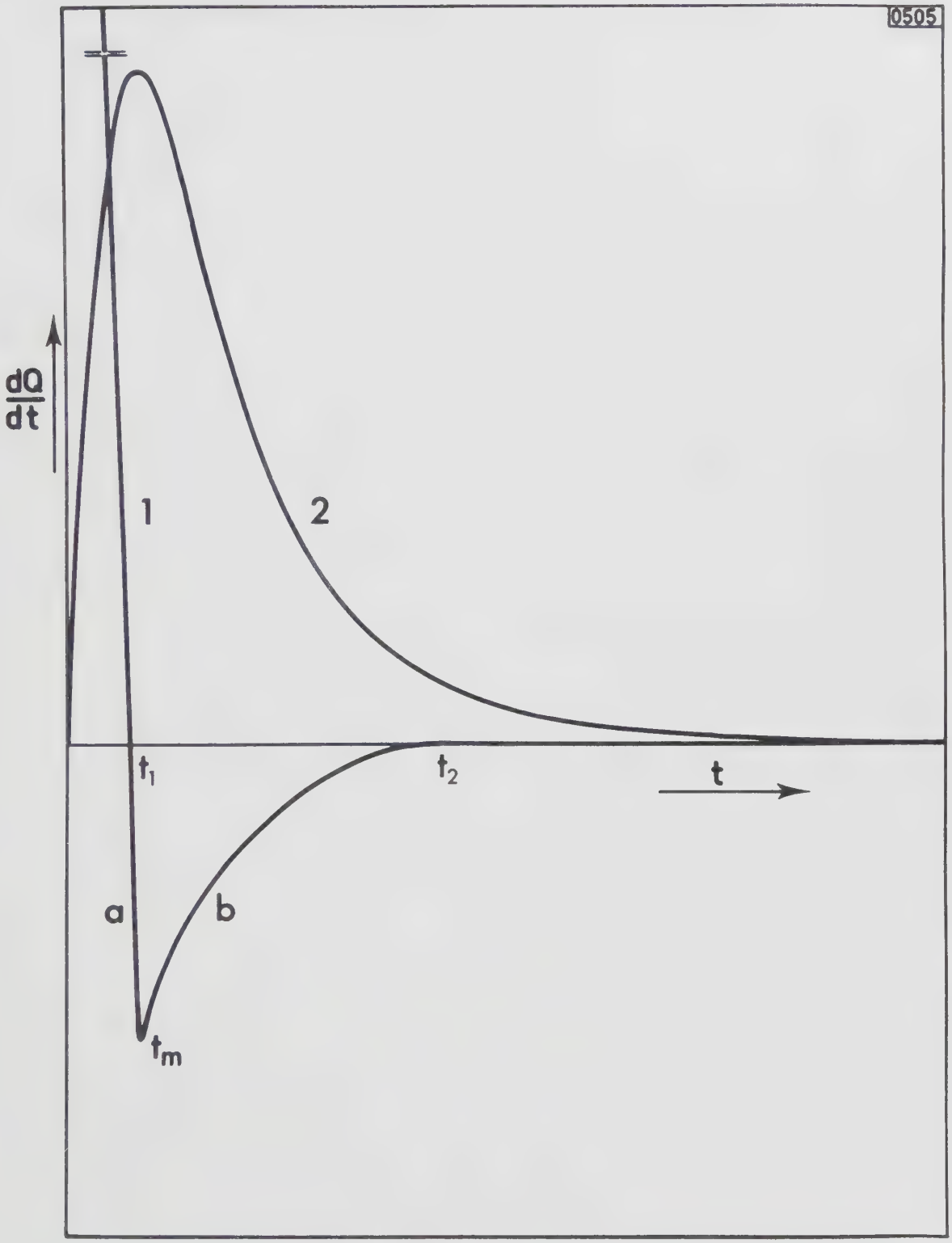
La courbe 2 et la courbe 1 de la figure 34 représentent respectivement le thermogramme enregistré et le thermogramme corrigé correspondant. Un effet exothermique de durée assez longue a été détecté. Cet effet exothermique est probablement le résultat d'un regroupement d'ions dans le mélange cryolithe-alumine, regroupement qui correspond à la formation d'espèces plus complexes que celles provenant de la dissociation de l'alumine et de la cryolithe. Lorsque la teneur en alumine atteint 6 % en masse, l'effet exothermique disparaît. A la lumière des résultats précédents et de ceux de notre étude thermocinétique, on peut dire que, dans le domaine de concentration compris entre 0 et 6 %, la formation du complexe Na_4AlOF_5 est dominante. Au-delà de 6 %, c'est l'espèce Na_2AlOF_3 qui est formée. L'effet exothermique est atténué et disparaît rapidement lorsque le bain est riche en fluorure d'aluminium (fig. 35). Par contre, quand on ajoute du fluorure de sodium, sa présence se prolonge au-delà de 6 % en masse d'alumine et augmente considérablement.

Figure 34

Thermogrammes types relatifs à la dissolution de l'alumine α dans la cryolithe pure à 1290 K.

Thermogramme enregistré : courbe 2

Thermogramme corrigé : courbe 1


0505
dQ/dt
1
2
t1
t2
t
a
b
tm

Nos résultats thermocinétiques renforcent donc l'hypothèse faite dans la première partie de ce travail.

Nous pouvons étudier la durée de dissolution de l'alumine dans le bain en nous référant au point t_1, t_m ou t_2 de la figure 34. Jusqu'à présent, la plupart des chercheurs déterminent la durée de dissolution en repérant le temps qui correspond au point t_2. Ce point représente la fin de la dissolution. Dans notre cas, il est délicat de le déterminer avec précision, d'autant plus que le phénomène de diffusion peut intervenir après le temps t_m que nous prenons comme point de repère pour comparer les durées de dissolution de l'alumine dans différents mélanges. En prenant t_m comme point de comparaison, on est plus près de la destruction du réseau cristallin de l'alumine par les ions F^- et AlF_4^-. La figure 36 représente donc le temps correspondant au point t_m rapporté à un milligramme d'alumine, en fonction du pourcentage en masse de l'alumine dans le bain cryolithique. Les courbes (1) et (2) de la figure 36 représentent la durée de dissolution de l'alumine α à 1290 K, avec et sans préchauffage, en fonction de la concentration en alumine. La courbe (3) est relative à la dissolution de l'alumine α sans préchauffage mais à 1331 K. On voit que l'élévation de la température du bain accélère la dissolution de l'alumine.

La figure 39 représente les thermogrammes, enregistrés et corrigés, relatifs à la dissolution de l'alumine γ et de l'alumine α. Les courbes (1) et (2) de la figure 39 correspondent à l'alumine γ. Elles montrent que l'alumine γ se transforme en alumine α avant sa dissolution. On constate qu'à une concentration donnée, l'effet thermique correspondant à la réaction de dissolution proprement dite est identique pour l'alumine α et l'alumine γ.

Sur la figure 39, on voit facilement que l'alumine α se dissout moins

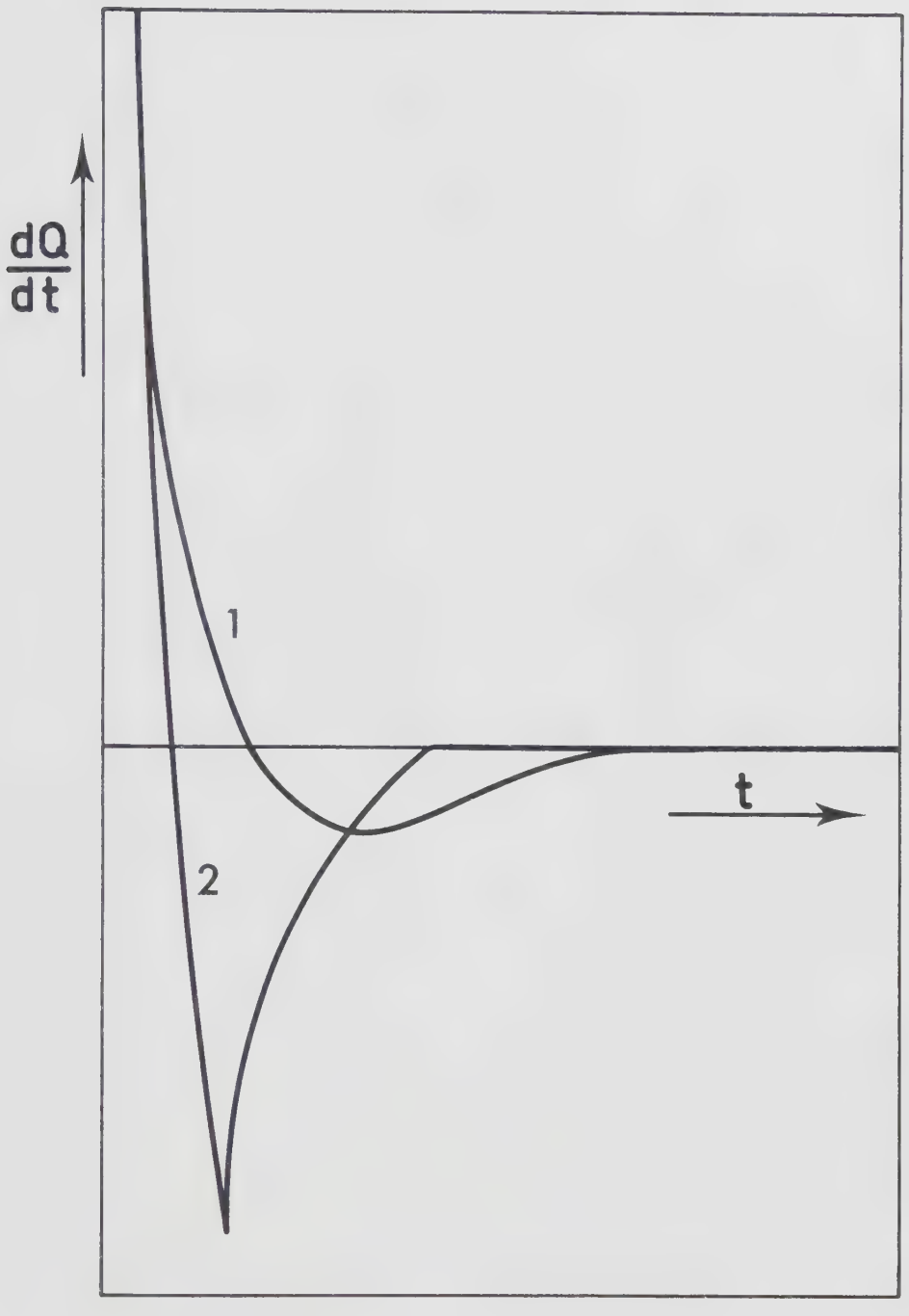


Figure 35

Influence du fluorure de sodium et du fluorure d'aluminium sur la thermocinétique de dissolution de l'alumine α dans la cryolithe contenant 0,9 % en masse d'alumine.

Courbe 1 : $r_{AlF_3} = 9$

Courbe 2 : $r_{NaF} = 6$

Figure 36

Durées de dissolution, rapportées à 1 mg d'alumine,

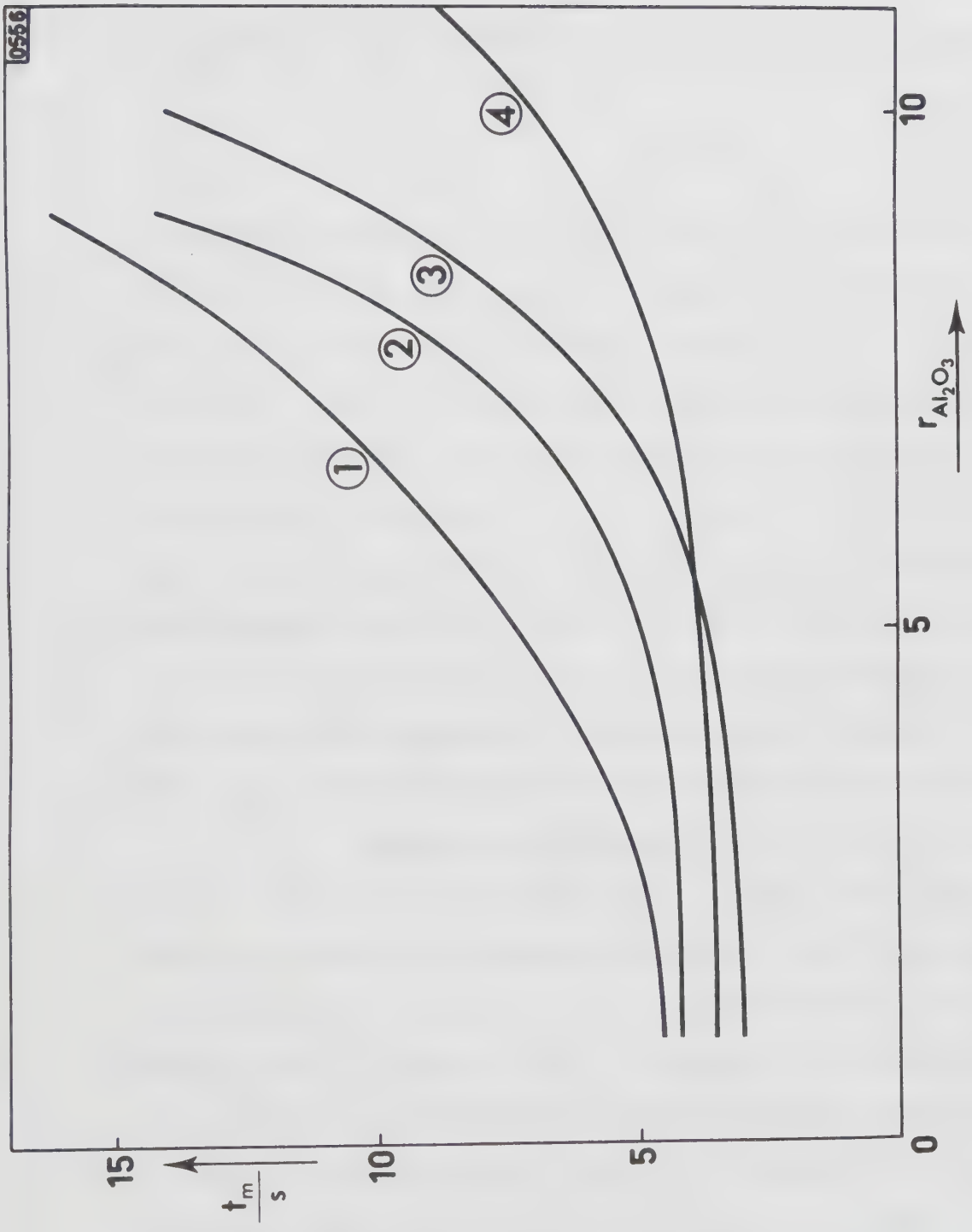
dans la cryolithe pure.

Courbe 1 : alumine B α à 1290 K, sans préchauffage

Courbe 2 : alumine B α à 1290 K, avec préchauffage

Courbe 3 : alumine B α à 1331 K, sans préchauffage

Courbe 4 : alumine E γ à 1290 K, sans préchauffage


0556
15
10
5
0
5
10
t_m / s
$r_{Al_2O_3}$
1
2
3
4

vite que l'alumine γ.

II. INFLUENCES D'ADDITIFS FLUORES SUR LA THERMOCINETIQUE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINE

La basicité ou l'acidité du bain modifie la thermocinétique de dissolution de l'alumine. La figure 35 donne une idée de l'influence du fluorure de sodium et du fluorure d'aluminium sur la dissolution de l'alumine. La concentration de l'alumine correspondant à la figure 35 est 0,9 % en masse. On constate que l'effet exothermique est plus faible lorsque le bain est riche en fluorure d'aluminium. Par contre, quand le bain est basique(riche en fluorure de sodium), cet effet exothermique s'accentue. Lorsque la teneur en alumine atteint 5 % en masse, l'effet exothermique persiste encore, il disparaît par contre, si le bain est riche en fluorure de calcium ou en fluorure d'aluminium (fig. 37). *Autrement dit, lorsque l'on apporte des ions F^- au bain, la limite du domaine d'existence d'ions $AlOF_5^{4-}$ se déplace vers les plus fortes concentrations en alumine.*

La figure 38 représente les résultats en ce qui concerne la durée de dissolution de l'alumine dans divers mélanges cryolithiques. La diminution de la durée de dissolution de l'alumine par addition de fluorure de sodium (6 % massique) est négligeable : l'apport d'ions F^- permet de détruire plus facilement le réseau cristallin de l'alumine, mais la "durée de vie" de la réaction de la formation d'ions $AlOF_5^{4-}$ augmente également et les deux phénomènes se compensent cinétiquement. L'addition de fluorure d'aluminium (9 % massique) et de fluorure de calcium (6 % massique) réduit la vitesse

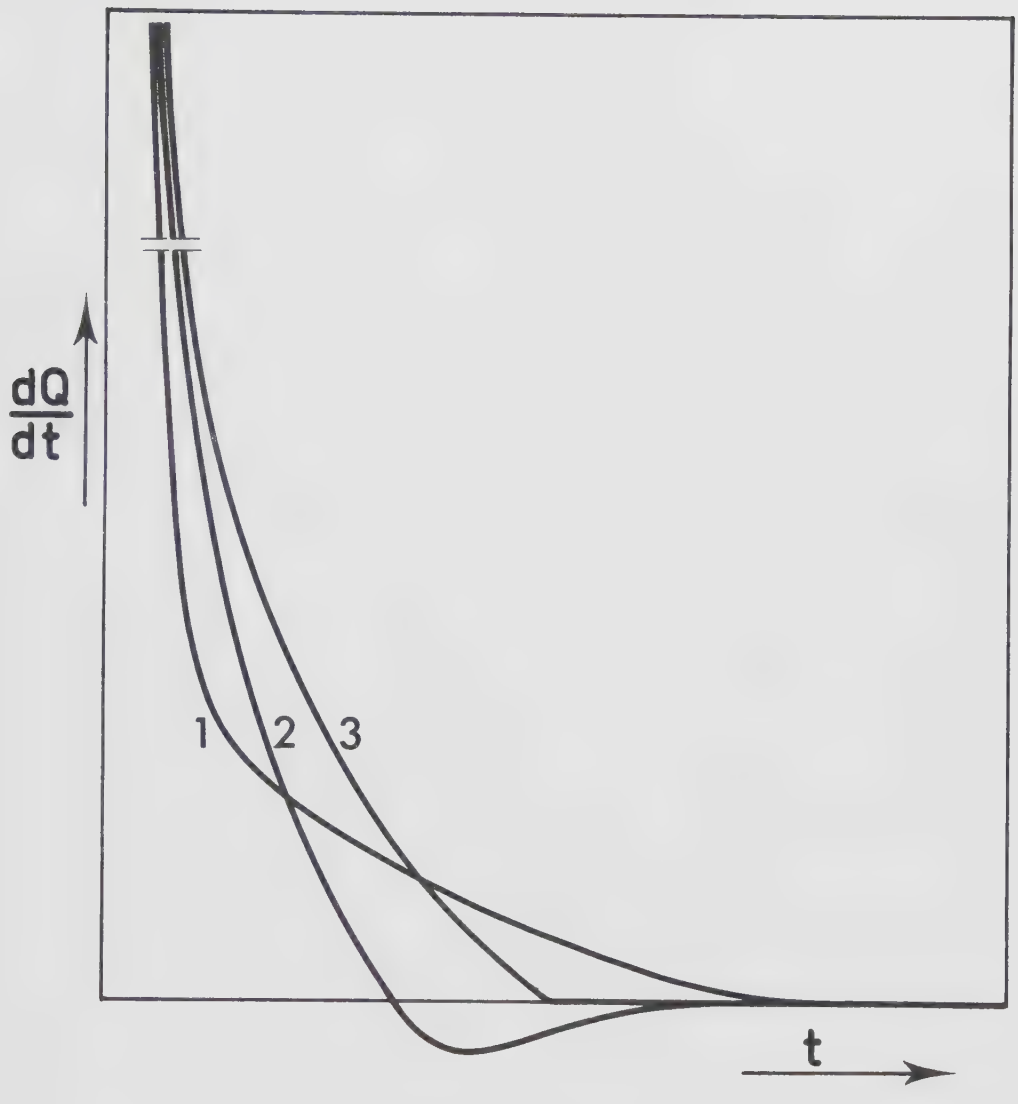


Figure 37

Influence de NaF, AlF_3, CaF_2 sur la thermocinétique de dissolution de l'alumine α dans la cryolithe contenant 5 % en masse d'alumine.

Courbe 1 : $r_{CaF_2} = 6$

Courbe 2 : $r_{NaF} = 6$

Courbe 3 : $r_{AlF_3} = 9$

Figure 38

Durée de dissolution rapportées à 1 mg d'alumine

dans la cryolithe contenant des additifs fluorés (T_c = 1290 K)

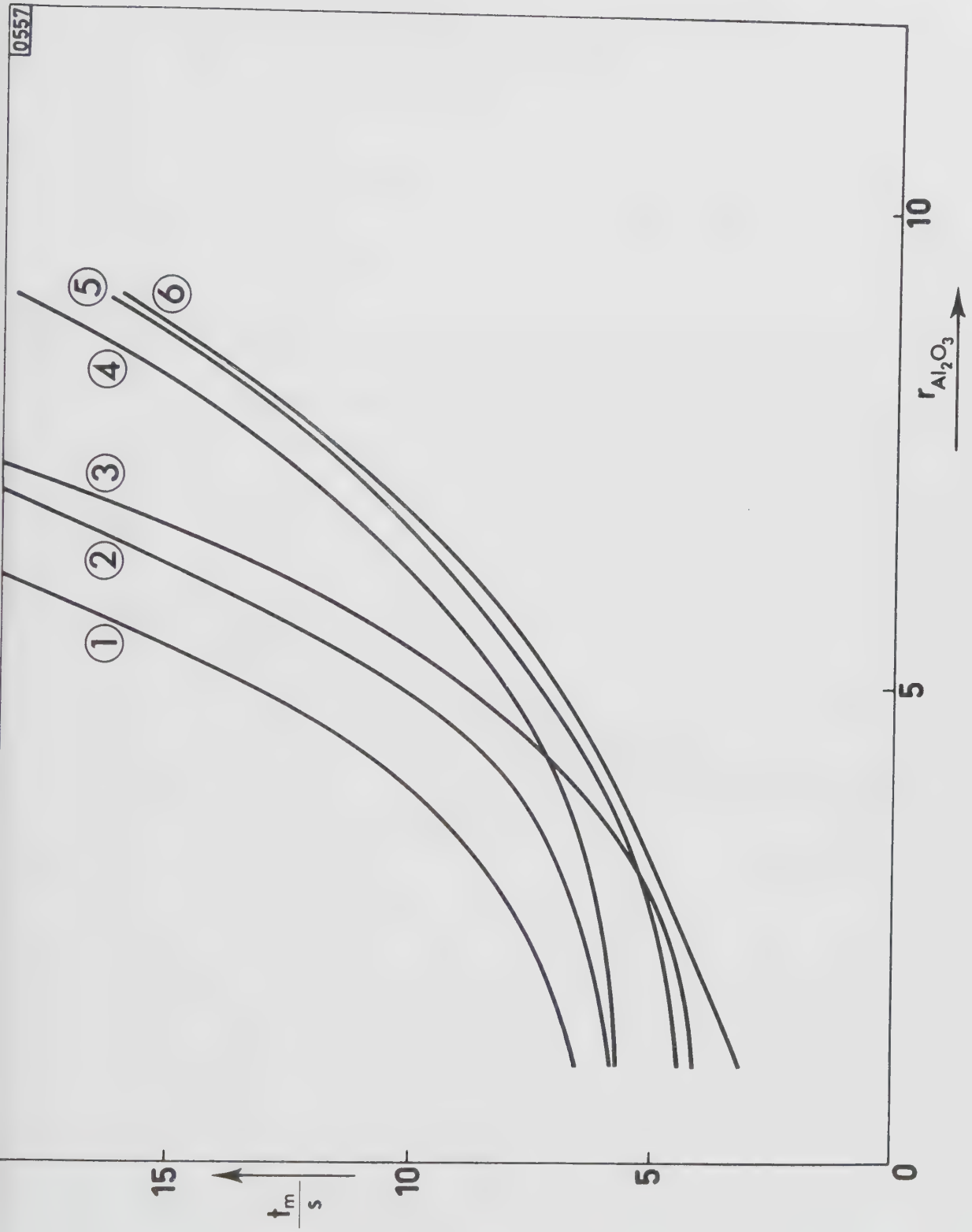
Courbe 1 : Na_3AlF_6 + CaF_2 (r_{CaF_2} = 6)

Courbe 2 : Na_3AlF_6 + CaF_2 (r_{CaF_2} = 6) + AlF_3 (r_{AlF_3} = 6)

Courbe 3 : Na_3AlF_6 + CaF_2 (r_{CaF_2} = 6) + NaF (r_{NaF} = 4)

Courbe 4 : Na_3AlF_6 + AlF_3 (r_{AlF_3} = 9)

Courbe 5 : Na_3AlF_6 + NaF (r_{NaF} = 6)


0557
15
10
5
0
5
10
t_m / s
$r_{Al_2O_3}$
①
②
③
④
⑤
⑥

de dissolution de l'alumine. On trouve également sur la figure 38 les résultats obtenus lorsque l'on ajoute simultanément du fluorure de calcium et du fluorure de sodium ou du fluorure de calcium et du fluorure d'aluminium.

CONCLUSION

Nous avons pu exploiter qualitativement et quantitativement les thermogrammes résultant de la dissolution de l'alumine dans la cryolithe. L'analyse des thermogrammes corrigés a permis de détecter différents effets qui interviennent dans la dissolution de l'alumine dans la cryolithe. Ainsi, un effet exothermique superposé à l'endothermicité de la dissolution a été constaté. Cet effet est plus ou moins important et "sa durée de vie" est plus ou moins longue suivant la composition du mélange cryolithique.

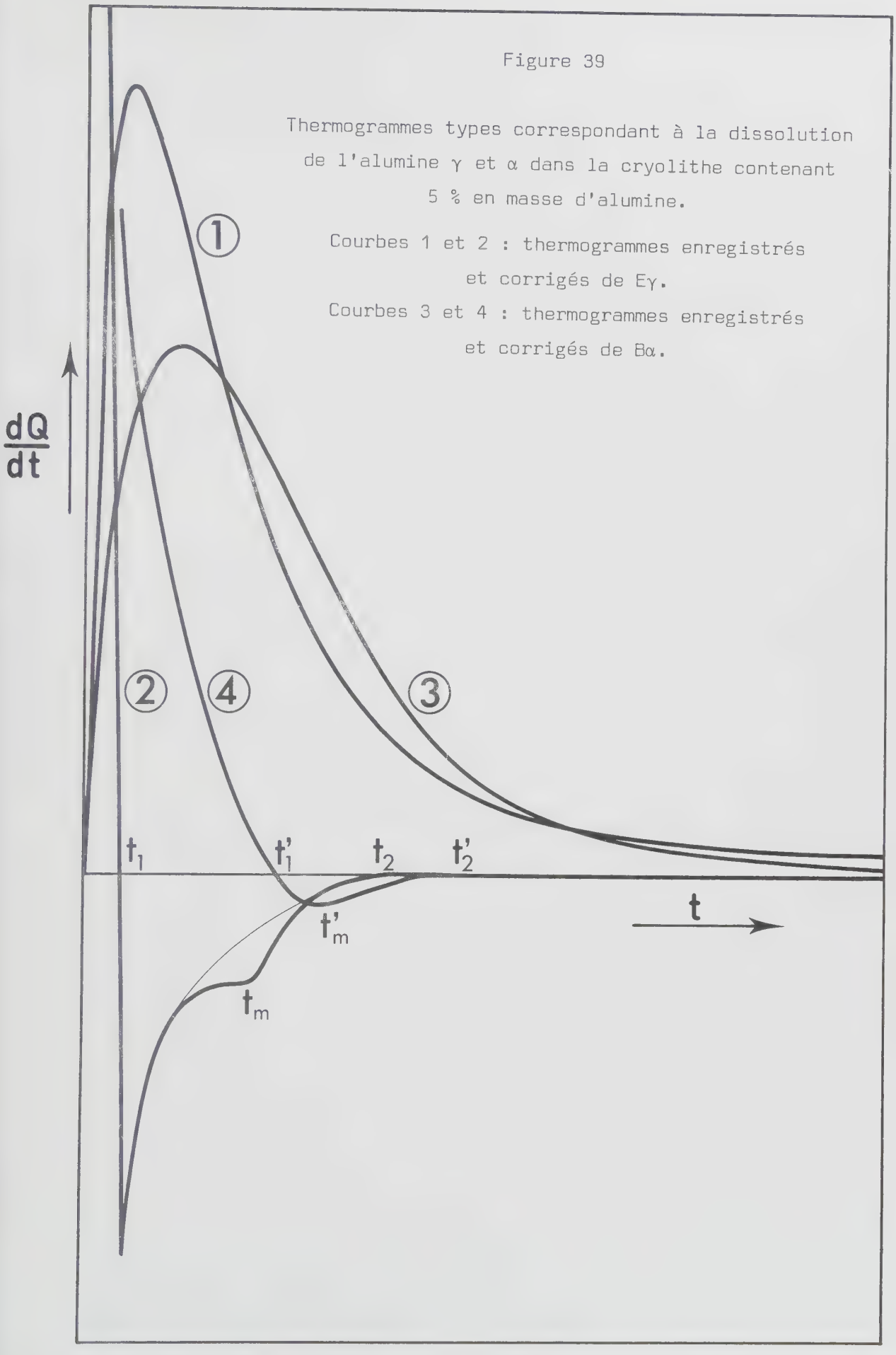
L'étude thermocinétique et thermodynamique de la dissolution permet donc de choisir l'alumine la plus intéressante pour l'industrie de l'aluminium : l'alumine γ.

Figure 39

Thermogrammes types correspondant à la dissolution de l'alumine γ et α dans la cryolithe contenant 5 % en masse d'alumine.

Courbes 1 et 2 : thermogrammes enregistrés et corrigés de Eγ.

Courbes 3 et 4 : thermogrammes enregistrés et corrigés de Bα.



CONCLUSIONS GENERALES

Le travail que nous avons entrepris s'est révélé d'une ampleur et d'une complexité exceptionnelles. Il est évident que dans le cadre que nous nous étions fixé, tout ne pouvait être résolu. Néanmoins, nous sommes arrivé à un certain nombre de résultats.

L'étude thermodynamique et thermocinétique, liée aux solutions liquides d'alumine dans les mélanges cryolithiques, a été effectuée par microcalorimétrie à hautes températures.

L'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine et de quelques oxydes dans la cryolithe a été déterminée par la méthode de chute, avec ou sans préchauffage à 1290 K. La dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue nécessite une quantité d'énergie relativement élevée. A dilution infinie, l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α est égale à $+257\ kJ\ mol^{-1}$. Elle décroît rapidement avec la teneur en alumine dans la solution jusqu'à 5 % en masse d'alumine, puis reste pratiquement constante ($\bar{h}_{diss.Al_2O_3} = +146\ kJ\ mol^{-1}$) jusqu'à la solubilité de l'alumine. Lorsque la concentration en alumine atteint 12,7 % (concentration correspondant au liquidus du côté de l'alumine à 1290 K), l'enthalpie partielle de dissolu-

tion s'annule.

Nos résultats numériques peuvent être considérés comme définitifs et corrects. Ils permettent le calcul du bilan énergétique des transformations qui se produisent dans les cuves d'électrolyse et d'en déduire l'abaissement de la température de ces dernières lors de leur chargement en alumine.

La forme de la courbe, représentant l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine en fonction de sa concentration, suggère une superposition de deux réactions, l'une équilibrée et l'autre totale.

De 0 à 5 %, nous avons les réactions suivantes :

$$Al_2O_3 + AlF_4^- + (3x - 4)\ F^- \rightarrow 3\ AlOF_x^{1-x} \qquad (1)$$

avec $x = 3$ et $x = 5$

et $$AlOF_5^{4-} \rightleftarrows AlOF_3^{2-} + 2\ F^- \qquad (2)$$

En particulier, la réaction (1) est en accord avec les constatations expérimentales suivantes :

- l'alumine est un accepteur d'ions F^- ;
- à dilution infinie, une molécule d'alumine donne trois particules étrangères à celles provenant de la dissociation de la cryolithe.

Nos études thermodynamiques et thermocinétiques de l'influence des additifs fluorés et de l'aluminium ont donné des informations permettant de démontrer que la réaction (2) se produit dans le domaine de faibles concentrations en alumine.

Ayant des volumes différents et des conductivités électriques différentes, les deux ions $AlOF_5^{4-}$ et $AlOF_3^{2-}$ (structure octaédrique et tétraédrique) sont séparés par une frontière bien définie. Le

point de séparation se situe à 5 % en masse d'alumine. C'est en ce point que la résistivité électrique et la tension superficielle de la solution cryolithique accusent une valeur minimale. Au-delà de 5 %, seuls les ions $AlOF_3^{2-}$ sont formés. Nous avons montré qu'un apport d'ions F^- (par addition du fluorure de sodium à la solution) étend le domaine d'existence des ions $AlOF_5^{4-}$ et qu'un déficit d'ion F^- (par addition du fluorure d'aluminium ou de l'aluminium métallique) a un effet inverse.

Les résultats de l'étude thermocinétique montrent que lors de la dissolution de l'alumine dans la cryolithe, il existe un effet exothermique masqué par la grande endothermicité globale. L'existence de cet effet exothermique justifie les réactions chimiques de formation d'ions oxyfluorés, plus complexes que ceux provenant de la dissociation de l'alumine et de la cryolithe. Le fluorure de sodium et le fluorure d'aluminium exercent une influence remarquable sur la durée ainsi que sur la grandeur de l'effet exothermique détecté. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec les hypothèses émises ci-dessus.

En ce qui concerne l'alumine γ, elle se transforme en milieu cryolithique à 1290 K en alumine α. Cette transformation est instantanée et exothermique.

L'enthalpie de transformation de l'alumine γ a été déterminée par analyse enthalpique différentielle. Elle varie avec la température et est égale à -37,9 kJ mol^{-1} à 1203 K et à -38,5 kJ mol^{-1} à 1303 K. De ce fait, l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine γ est bien inférieure à celle de l'alumine α. La valeur élevée de l'aire spécifique de l'alumine γ n'a pas d'incidence sur son énergie de dissolution. Par contre, notre étude thermocinétique a montré que l'alumine γ se dissout plus vite que l'alumine α, du fait de la grande surface de contact entre l'alumine γ et son

solvant. Les mesures d'adsorption chimique et physique ont montré que l'alumine γ capte mieux que l'alumine α les composés polluants (mono oxyde de carbone, fluorures, etc.) dégagés par l'électrolyse.

Pour les diverses raisons que nous avons évoquées, l'utilisation de l'alumine γ dans l'industrie de l'aluminium semble souhaitable sur le plan thermodynamique et thermocinétique.

Seul inconvénient : l'eau adsorbée par l'alumine γ peut produire des réactions d'hydrolyse dans les bains cryolithiques.

Il est évident que dans l'industrie de l'électrométallurgie de l'aluminium, une technologie est spécialement adaptée à chaque type d'alumine. Un changement ou une modification de cette technologie est particulièrement délicate et difficile. Il faudrait, de plus, tenir compte des facteurs économiques dans le choix d'une ou des alumines que l'on veut utiliser.

ANNEXES

ANNEXE I

CALCUL DES EFFETS THERMIQUES LORS DE LA "PLONGÉE" EN ALUMINE

CARACTERISTIQUE DE NOTRE CUVE : Intensité du courant - 130 000 A

Masse d'aluminium : 6 500 kg

Masse du bain liquide : 4 000 kg

Na_3AlF_6 : 87 % en masse
CaF_2 : 5 %
AlF_3 : 6 %
Al_2O_3 : 2 %

Température des cuves : T = 1243 K

CAPACITE CALORIFIQUE DES COMPOSANTS

Composants	$\frac{Cp^{*}}{kJ\ mol^{-1}\ d^{-1} \times 10^{-3}}$	Masse atomique
Al (liq.)	31,75	27
Na_3AlF_6 (liq.)	396,22	210
Al_2O_3 (sol.)	128,36	102
Al_2O_3 (liq.)	128,36	102
AlF_3 (sol.)	105,02	84
CaF_2 (sol.)	100,20	78
CaF_2 (liq.)	99,91	78

* JANAF thermochemical tables.

En général, on ajoute de l'alumine lorsque la teneur en alumine du bain descend à 2 % en masse.

Quel est l'abaissement de la température du bain lorsque l'on ajoute 100 kg d'alumine α dans celui-ci ?

La teneur en alumine du bain après l'addition de 100 kg d'alumine : $\frac{188}{4100}$ = 4,4 % en masse.

CALCUL DE L'ENERGIE ABSORBEE PAR L'ALUMINE POUR S'ECHAUFFER ET SE DISSOUDRE

$$Q = \bar{h}_{diss} + h_{échauffement}$$

La valeur moyenne de l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans le domaine de concentration compris entre 2 et 4,4 % est égale à *180* kJ mol^{-1}.

On estime qu'à chaque "piquage", on introduit dans le bain une

partie d'alumine préchauffée à 1243 K et une partie non préchauffée. Pour calculer l'énergie d'échauffement de l'alumine, on peut prendre la valeur médiane entre 300 K et 1243 K qui est égale à 55 kJ mol^{-1}.

Donc : $Q = 180 + 55 = 235$ kJ $mol^{-1} = Q_1 + Q_2$ avec $Q_1 = 180$ kJ mol^{-1} et $Q_2 = 55$ kJ mol^{-1}

soit $235 \times \frac{10^8}{102} = 230.10^6$ kJ pour 100 kg d'alumine.

Pour calculer ΔT, l'abaissement de température du bain, on a la relation suivante :

$$\Delta T \sum_i x_i Cp_i = Q$$

ou x_i et Cp_i sont respectivement la fraction molaire et la capacité calorifique du composant i.

Soit :

$$\Delta T \left[4.10^6 (396,22 \frac{0,87}{210} + 99,91 \frac{0,05}{78} + 105,02 \frac{0,06}{84} + 128,36 \frac{0,02}{102}) + 6,5\ 10^6 \frac{31,75}{27}\right]$$

ou

$$\Delta T \left[4.10^6\ (1,63 + 0,06 + 0,07 + 0,02) + 7,60\ 10^6\right]$$

$$14,72\ 10^6\ \Delta T = 230.10^6$$

$$\Delta T = \frac{230}{14,72} = \underline{15,6}\ K$$

$\Delta T = 15,6$ K

Si toute la masse d'alumine introduite dans le bain est préchauffée auparavant, l'abaissement de la température du bain sera :

$$\Delta T = \frac{Q_1}{102} \quad \frac{10^8}{14,72.10^6} = \frac{180}{102} \quad \frac{10^8}{14,72.10^6} = 12 \text{ K}$$

En réalité, l'abaissement de la température de nos cuves électrolytiques observé à chaque addition de 400 kg d'alumine est de l'ordre de 16 K, soit 4 K par 100 kg d'alumine. Cela prouve que toute l'alumine introduite ne se dissout pas instantanément. Une partie d'alumine traverse la couche de métal et reste au fond de la cuve sous forme de boue.

ANNEXE II

ENTHALPIE PARTIELLE DE DISSOLUTION DE DIVERS OXYDES ET DE FLUORURE DE CALCIUM DANS LA CRYOLITHE À 1290 K EN FONCTION DE LEUR POURCENTAGE EN MASSE

MgO dans la cryolithe pure à 1290 K

Série 1		
n°	r_{MgO}	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	1,39	116
2	1,59	112
3	1,94	99
4	2,46	128
5	3,00	106
6	3,51	117
7	4,05	112
8	4,58	106

Série 2		
n°	r_{MgO}	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,74	115
2	1,02	109
3	1,47	118
4	1,97	105
5	2,48	112
6	2,71	105
7	3,12	109
8	3,32	103
9	3,71	103
10	3,99	101

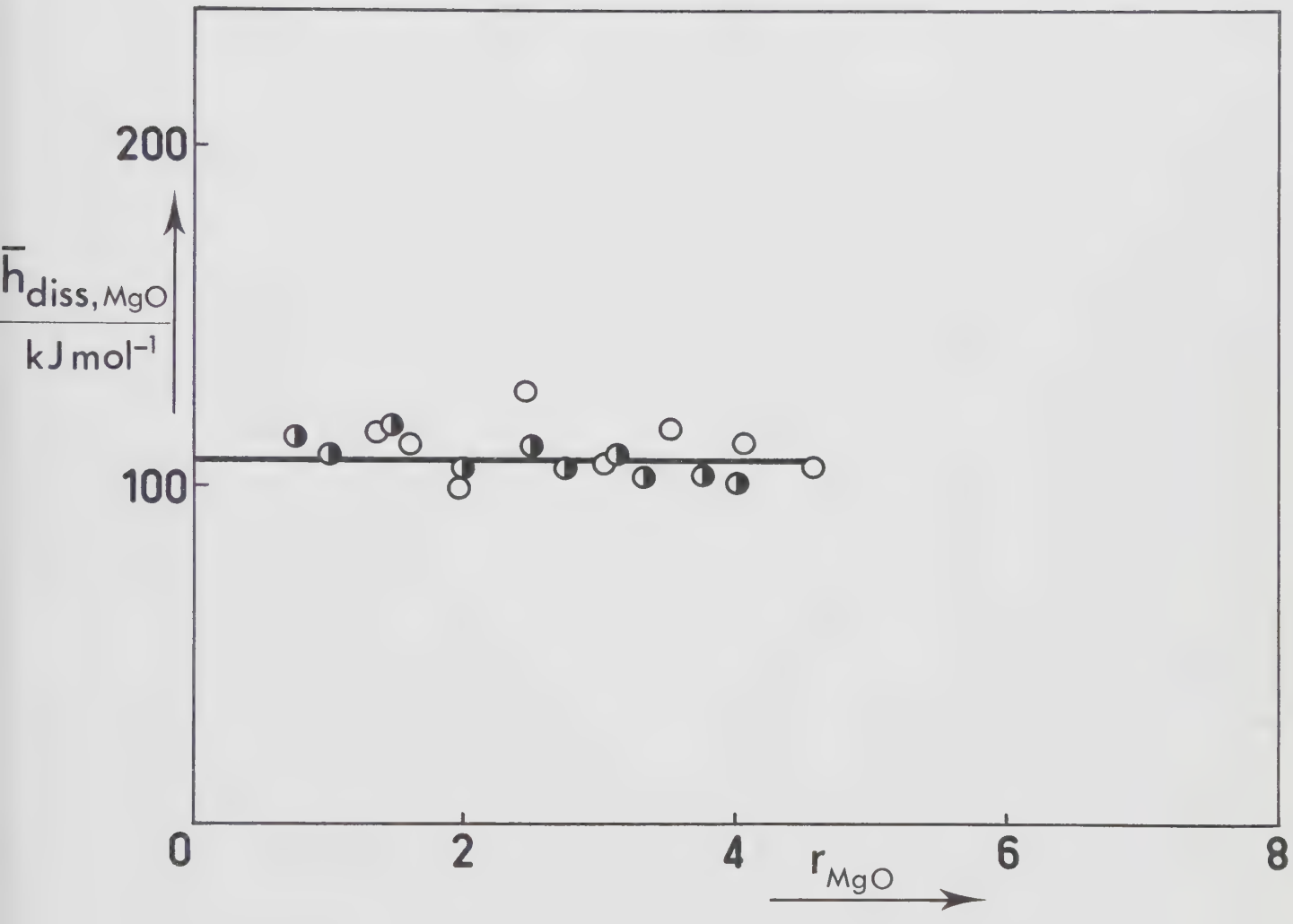


Figure 40

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'oxyde de magnésium dans la cryolithe pure en fonction du pourcentage massique de l'oxyde. Chaque symbole représente une série de mesures.

Ga_2O_3 dans la cryolithe à 1290 K

Série 1		
n°	$r_{Ga_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,44	98
2	0,75	80
3	1,30	68
4	1,54	43
5	1,98	39
6	2,45	45
7	3,00	20
8	3,49	34
9	3,93	31
10	4,45	28
11	4,89	32
12	5,39	32
13	5,80	14
14	6,30	18
15	6,81	71
16	7,39	58

Série 2		
n°	$r_{Ga_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,67	124
2	1,39	99
3	2,09	61
4	2,80	44
5	3,40	35
6	4,14	50
7	4,85	42
8	5,36	38
9	5,98	29
10	6,50	101
11	7,12	74
12	7,66	49

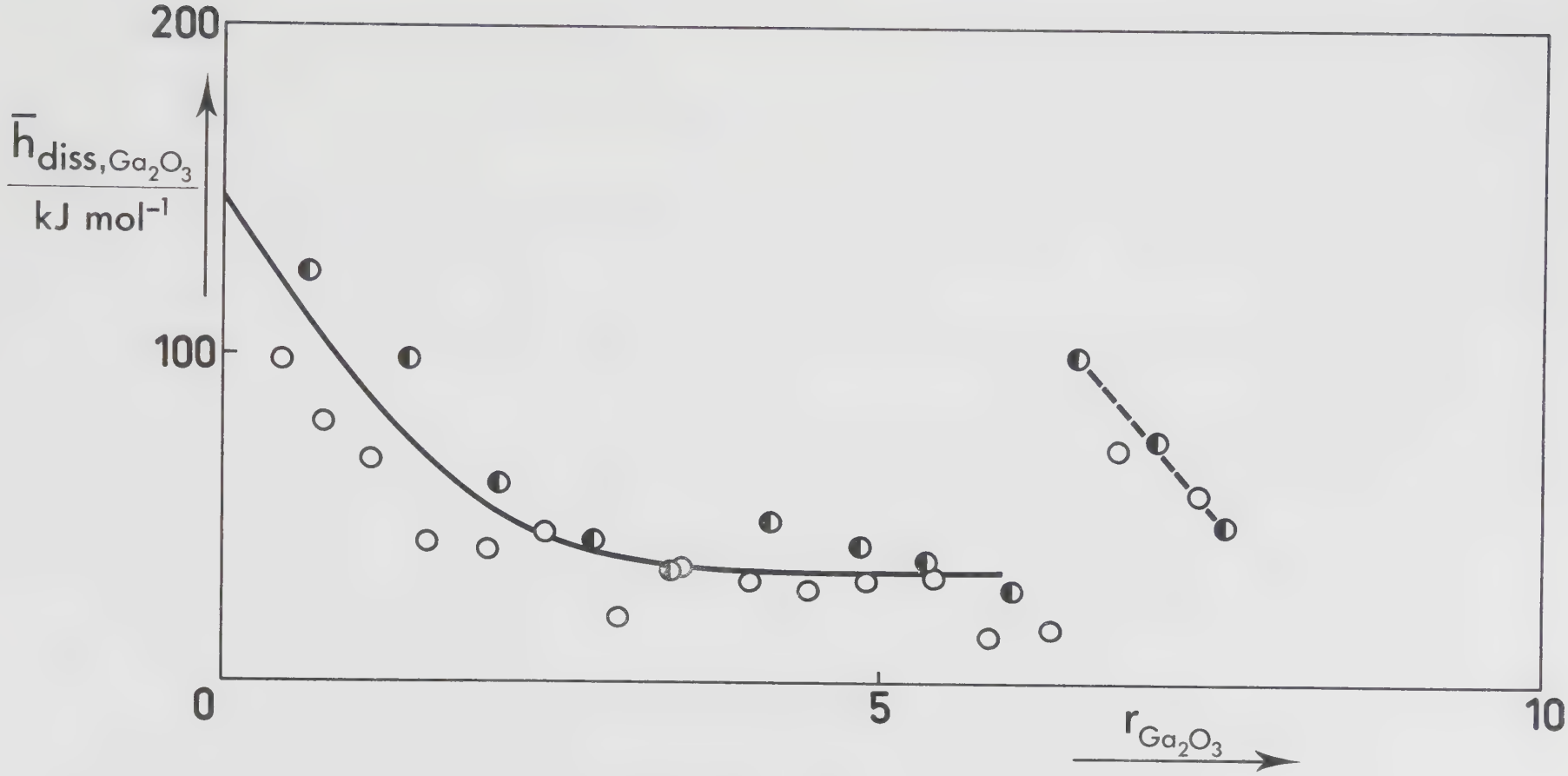


Figure 41

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'oxyde de gallium dans la cryolithe pure, en fonction du pourcentage massique de l'oxyde. Chaque symbole représente une série de mesures.

B_2O_3 dans la cryolithe à 1290 K

Série 1		
n°	$r_{B_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,19	159
2	0,42	135
3	0,74	117
4	0,94	120
5	1,38	121
6	1,55	80
7	1,77	101
8	2,10	102
9	2,37	90
10	2,77	94
11	3,07	97
12	3,45	87
13	3,83	86
14	4,21	79
15	4,52	73
16	4,73	75
17	5,03	79
18	5,35	71
19	5,64	71
20	5,83	80
21	6,21	63
22	6,41	56
23	6,72	67
24	7,12	62
25	7,33	69
26	7,72	57
27	8,01	62
28	8,42	69
29	8,72	66
30	8,97	58

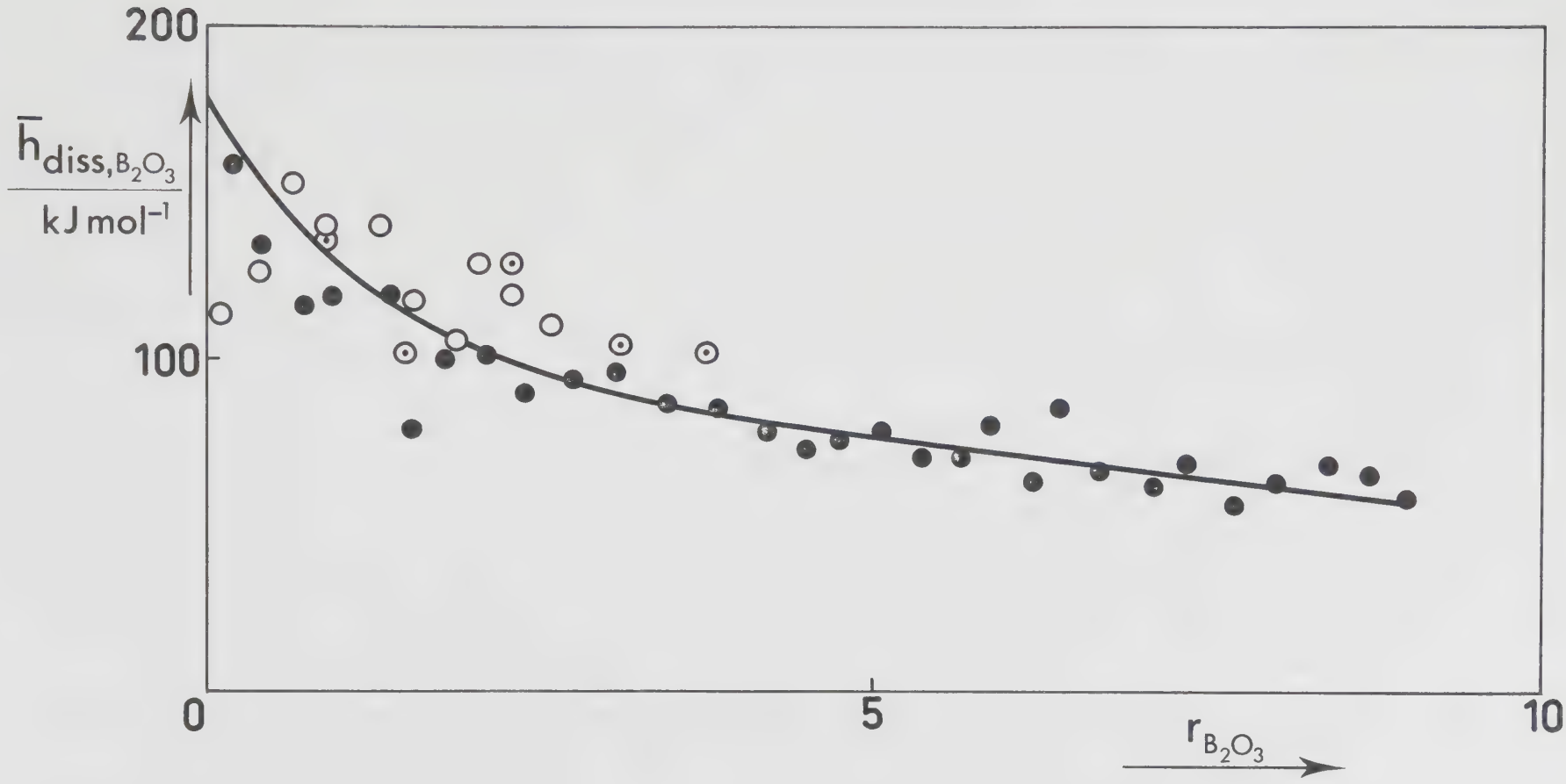


Figure 42

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'oxyde de bore dans la cryolithe pure, en fonction du pourcentage massique de l'oxyde. Chaque symbole représente une série de mesures.

La_2O_3 dans la cryolithe à 1290 K
(méthode avec préchauffage)

Série 1		
n°	$r_{La_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,98	135
2	1,94	106
3	2,91	116
4	3,91	110
5	4,77	97
6	5,92	91
7	6,96	84
8	7,96	81
9	9,07	65
10	10,55	94
11	12,09	69

Série 2		
n°	$r_{La_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	1,24	123
2	2,79	113
3	4,34	81
4	5,55	94
5	6,71	92
6	7,81	81
7	8,96	84
8	9,99	118
9	11,12	97
10	12,28	92
11	13,49	80
12	14,69	66
13	15,83	63

La_2O_3 dans la cryolithe à 1290 K
(méthode avec préchauffage)

Série 3		
n°	$r_{La_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,59	129
2	1,32	133
3	2,04	127
4	2,77	102
5	3,45	100
6	4,13	120
7	4,96	116
8	5,75	115
9	6,46	114
10	7,15	95
11	7,74	96
12	8,45	75
13	9,43	60
14	10,15	66

Série		
n°	$r_{La_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,10	142
2	0,25	159
3	0,51	120
4	0,71	141
5	0,93	149

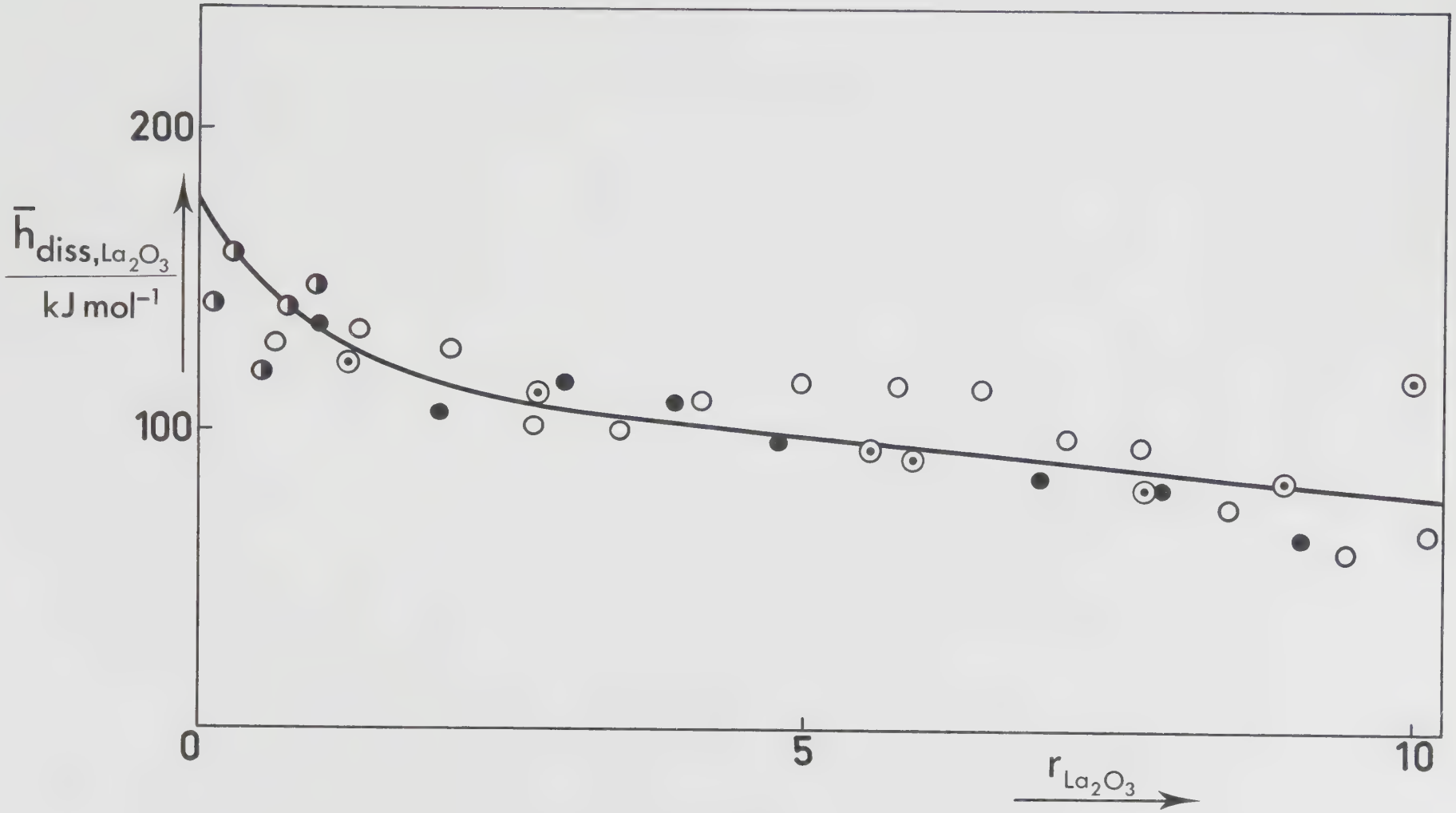


Figure 43

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'oxyde de lanthane dans la cryolithe pure, en fonction du pourcentage massique de l'oxyde. Chaque symbole représente une série de mesures.

SiO_2 dans la cryolithe à 1290 K

n°	r_{SiO_2}	$\bar{h}_{diss.}$ / kJ mol^{-1}
1	0,72	95.67
2	1,50	76,37
3	2,40	74,85
4	3,24	47,44
5	0,05	38,10
6	4,90	34,77
7	5,66	30,33
8	6,47	52,95
9	7,28	19,38

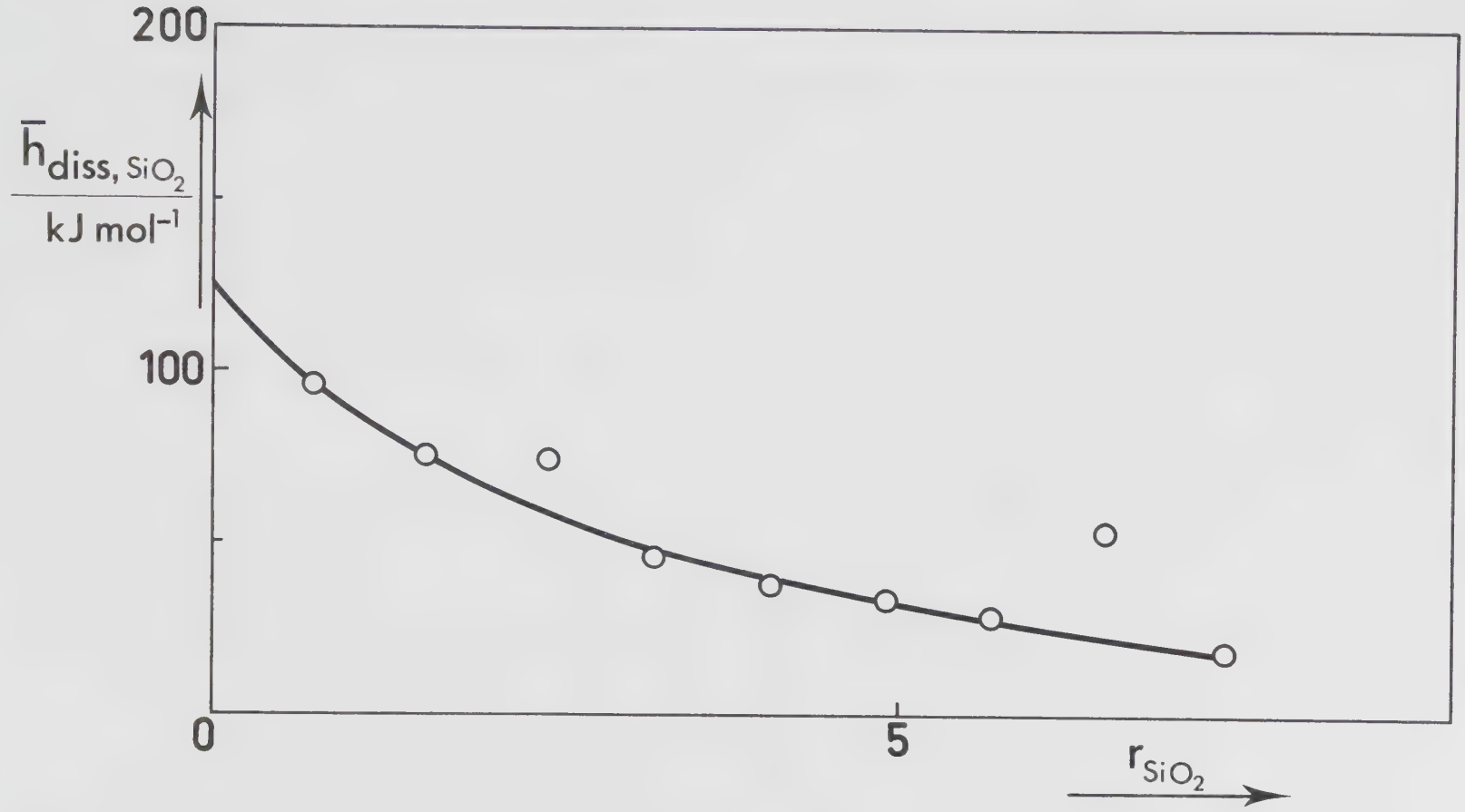


Figure 44

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, de l'oxyde de silicium dans la cryolithe pure, en fonction du pourcentage massique de l'oxyde. Chaque symbole représente une série de mesures.

CaF_2 dans la cryolithe à 1290 K

Série 1		
n°	r_{CaF_2}	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	1,39	36,8
2	2,86	39,3
3	5,86	43,5
4	7,11	42,6
5	8,36	43,9
6	9,54	43,5
7	11,07	45,6
8	12,38	44,7
9	13,92	45,1

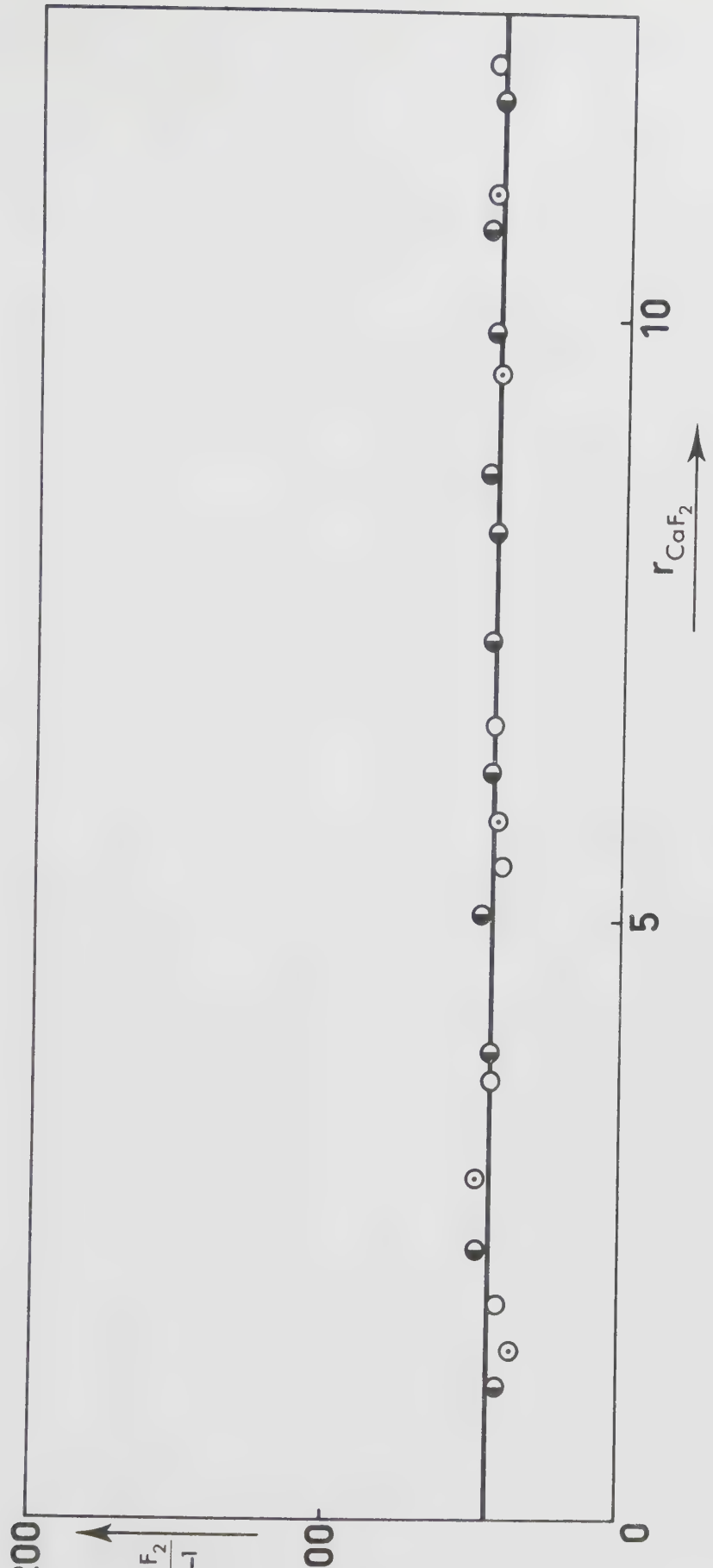
Série 2		
n°	r_{CaF_2}	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	1,10	41,4
2	2,23	48,7
3	3,89	43,8
4	5,05	48,5
5	6,27	45,2
6	7,37	45,9
7	8,72	47,3
8	9,89	45,8
9	10,74	47,8
10	11,78	44,3
11	12,99	48,1
12	13,90	45,3

CaF_2 dans la cryolithe à 1290 K

Série 3		
n°	r_{CaF_2}	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	1,80	41,4
2	3,66	44,6
3	5,46	41,4
4	6,67	45,3
5	8,27	44,5
6	12,05	47,1
7	13,93	42,1

Figure 45

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K, du fluorure de calcium dans la cryolithe puren en fonction du pourcentage massique du fluorure. Chaque symbole représente une série de mesures.


200
100
0
5
10
$\bar{h}_{diss,CaF_2}$ / kJ mol^{-1}
r_{CaF_2}

ANNEXE III

ENTHALPIES DES SYSTÈMES OXYDE-CRYOLITHE

Dans les colonnes, on trouve de gauche à droite successivement : la fraction molaire de l'oxyde, les valeurs lissées de l'enthalpie partielle de dissolution de l'oxyde, l'enthalpie partielle de la cryolithe à l'état liquide, l'enthalpie intégrale du système (avec l'oxyde à l'état solide), l'enthalpie intégrale du système (avec l'oxyde à l'état liquide).

Système Na_3AlF_6 - Al_2O_3

$x_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.,(Al_2O_3)solide}$ / kJ mol^{-1}	$\bar{h}_{(Na_3AlF_6)liq.}$ / kJ mol^{-1}	h_1 / kJ mol^{-1}	h_2 / kJ mol^{-1}
0,000	257	0	0	0
0,005	241	0	1,2	0,7
0,010	228	0,1	2,4	1,3
0,015	218	0,3	3,5	1,9
0,020	209	0,4	4,6	2,4
0,025	201	0,6	5,6	2,9
0,030	193	0,8	6,6	3,3
0,035	186	1,1	7,5	3,7
0,040	181	1,3	8,5	4,1
0,045	175	1,5	9,3	4,4
0,050	170	1,8	10,2	4,7
0,055	165	2,1	11,0	5,0
0,060	163	2,2	11,8	5,3
0,065	160	2,4	12,6	5,5
0,070	158	2,5	13,4	5,8
0,075	154	2,8	14,2	6,0
0,080	153	2,9	15,0	6,2
0,085	150	3,2	15,7	6,4
0,090	148	3,4	16,4	6,6
0,095	146	3,6	17,1	6,8
0,100	146	3,6	17,8	6,9
0,105	146	3,6	18,5	7,1
0,110	146	3,6	19,3	7,3
0,115	146	3,6	20,0	7,4
0,120	146	3,6	20,7	7,6
0,125	146	3,6	21,4	7,8
0,130	146	3,6	22,1	7,9
0,135	146	3,6	22,8	8,1
0,140	146	3,6	23,5	8,3
0,145	146	3,6	24,2	8,4
0,150	146	3,6	24,9	8,6
0,155	146	3,6	25,7	8,8
0,160	146	3,6	26,4	8,9
0,165	146	3,6	27,1	9,1
0,170	146	3,6	27,8	9,3
0,175	146	3,6	28,5	9,4
0,180	146	3,6	29,2	9,6
0,185	146	3,6	29,9	9,8
0,190	146	3,6	30,6	9,9
0,195	146	3,6	31,4	10,1
0,200	146	3,6	32,1	10,3
0,205	146	3,6	32,8	10,4

Système Na_3AlF_6 - B_2O_3

$x_{B_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.,(B_2O_3)solide}$ / kJ mol^{-1}	$\bar{h}_{(Na_3AlF_6)liq.}$ / kJ mol^{-1}	h_1 / kJ mol^{-1}	h_2 / kJ mol^{-1}
0,000	175	0	0	0
0,005	165	0	0,8	0,7
0,010	156	0,1	1,7	1,4
0,015	148	0,2	2,4	2,1
0,020	140	0,3	3,1	2,7
0,025	134	0,5	3,8	3,3
0,030	128	0,6	4,5	3,8
0,035	123	0,8	5,1	4,3
0,040	118	1,0	5,7	4,8
0,045	113	1,2	6,3	5,3
0,050	109	1,4	6,8	5,7
0,055	105	1,7	7,3	6,1
0,060	103	1,8	7,8	6,5
0,065	100	2,0	8,3	6,9
0,070	98	2,1	8,8	7,3
0,075	96	2,3	9,3	7,7
0,080	93	2,5	9,8	8,0
0,085	91	2,7	10,2	8,3
0,090	88	3,0	10,6	8,7
0,095	87	3,1	11,1	9,0
0,100	86	3,2	11,5	9,3
0,105	84	3,4	11,9	9,6
0,110	83	3,6	12,3	9,9
0,115	81	3,8	12,7	10,2
0,120	80	3,9	13,1	10,4
0,125	78	4,2	13,4	10,7
0,130	77	4,4	13,8	10,9
0,135	76	4,5	14,2	11,2
0,140	75	4,7	14,5	11,4
0,145	74	4,8	14,9	11,7
0,150	73	5,0	15,2	11,9
0,155	72	5,2	15,5	12,1
0,160	71	5,4	15,9	12,4
0,165	70	5,6	16,2	12,6
0,170	69	5,8	16,5	12,8
0,175	68	6,0	16,8	13,0
0,180	67	6,2	17,1	13,2
0,185	66	6,4	17,4	13,4
0,190	65	6,7	17,7	13,6
0,195	64	6,9	18,0	13,7
0,200	63	7,1	18,3	13,9
0,205	62	7,4	18,6	14,1

Système Na_3AlF_6 - La_2O_3

$x_{La_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.,(La_2O_3)solide}$ / kJ mol^{-1}	$\bar{h}_{(Na_3AlF_6)liq.}$ / kJ mol^{-1}	h_1 / kJ mol^{-1}	h_2 / kJ mol^{-1}
0,000	175	0	0	0
0,005	140	0,1	0,8	0,4
0,010	120	0,2	1,4	0,7
0,015	111	0,4	2,0	0,9
0,020	105	0,5	2,6	1,1
0,025	101	0,6	3,1	1,2
0,030	98	0,6	3,6	1,3
0,035	95	0,7	4,0	1,4
0,040	91	0,9	4,5	1,5
0,045	88	1,0	4,9	1,6
0,050	86	1,1	5,4	1,6
0,055	83	1,3	5,8	1,7
0,060	81	1,4	6,2	1,7

Système Na_3AlF_6 - Ga_2O_3

$x_{Ga_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.,(Ga_2O_3)\ solide}$ / kJ mol^{-1}	$\bar{h}_{(Na_3AlF)_6 liq}$ / kJ mol^{-1}	h_1 / kJ mol^{-1}	h_2 / kJ mol^{-1}
0,000	150	0	0	0
0,005	116	0,1	0,7	0,2
0,010	93	0,3	1,2	0,3
0,015	74	0,5	1,6	0,2
0,020	60	0,7	1,9	0,1
0,025	47	1,0	2,2	- 0,1
0,030	36	1,2	2,4	- 0,4
0,035	33	1,4	2,6	- 0,6
0,040	32	1,5	2,8	- 0,9
0,045	32	1,5	2,9	- 1,2
0,050	32	1,5	3,1	- 1,5
0,055	32	1,5	3,2	- 1,8
0,060	32	1,5	3,4	- 2,2
0,065	32	1,5	3,5	- 2,5

ANNEXE IV

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DU SYSTÈME Na_3AlF_6 - Al_2O_3

$x_{Al_2O_3}$	ν	s^M / kJ mol^{-1}	h^M / kJ mol^{-1}	$g^M_{900\ K}$ / kJ mol^{-1}	$g^M_{1000\ K}$ / kJ mol^{-1}	$g^M_{1100\ K}$ / kJ mol^{-1}	$g^M_{1200\ K}$ / kJ mol^{-1}	$g^M_{1300\ K}$ / kJ mol^{-1}
0,00	3,00	0,000	0,00	+0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,01	2,85	1,390	1,3	+0,049	-0,090	-0,229	-0,368	-0,507
0,02	2,70	2,360	2,4	+0,276	+0,040	-0,196	-0,432	-0,668
0,03	2,54	3,160	3,3	+0,456	+0,140	-0,176	-0,492	-0,808
0,04	2,44	3,858	4,1	+0,631	+0,246	-0,139	-0,525	-0,910
0,05	2,37	4,458	4,7	+0,691	+0,246	-0,199	-0,645	-1,090
0,06	2,35	5,018	5,3	+0,784	+0,282	-0,220	-0,722	-1,262
0,07	2,27	5,511	5,8	+0,840	+0,289	-0,262	-0,813	-1,364
0,08	2,25	5,995	6,2	+0,805	+0,205	-0,394	-0,994	-1,594
0,09	2,18	6,417	6,6	+0,825	+0,183	-0,459	-1,100	-1,742
0,10	2,14	7,173	6,9	+0,767	+0,086	-0,595	-1,278	-1,958
0,11	2,10	7,514	7,3	+0,844	+0,027	-0,590	-1,308	-2,025
0,12	2,06	7,821	7,6	+0,837	+0,086	-0,665	-1,417	-2,168
0,13	2,02	8,102	7,9	+0,861	+0,079	-0,703	-1,485	-2,267
0,14	1,99	8,391	8,3	+1,008	+0,198	-0,612	-1,422	-2,233
0,15	1,96	8,640	8,6	+1,048	+0,209	-0,630	-1,469	-2,308
0,16	1,94	8,879	8,9	+1,124	+0,260	-0,604	-1,468	-2,332
0,17	1,92	9,167	9,3	+1,309	+0,421	-0,467	-1,355	-2,243
0,18	1,90	9,313	9,6	+1,350	+0,433	-0,484	-1,400	-2,317
0,19	1,88	9,508	9,9	+1,518	+0,587	-0,344	-1,276	-2,207
0,20	1,86	9,608	10,3	+1,743	+0,792	-0,159	-0,570	-1,475

ν est le nombre de particules étrangères au solvant.

$a_{Al_2O_3}$ est l'activité de l'alumine = $x^{\nu}_{Al_2O_3}$

$\bar{s}_{Al_2O_3} = - R\ln a_{Al_2O_3} = - R\nu \ln x_{Al_2O_3}$

ANNEXE V

DISSOLUTION DES ALUMINES INDUSTRIELLES D'AIRE SPÉCIFIQUE DIFFÉRENTE DANS LA CRYOLITHE

Alumine	Surface BET m^2/g	Teneur en α
06	1	86,0
030	4,9	85,0
Gardanne	< 4	100

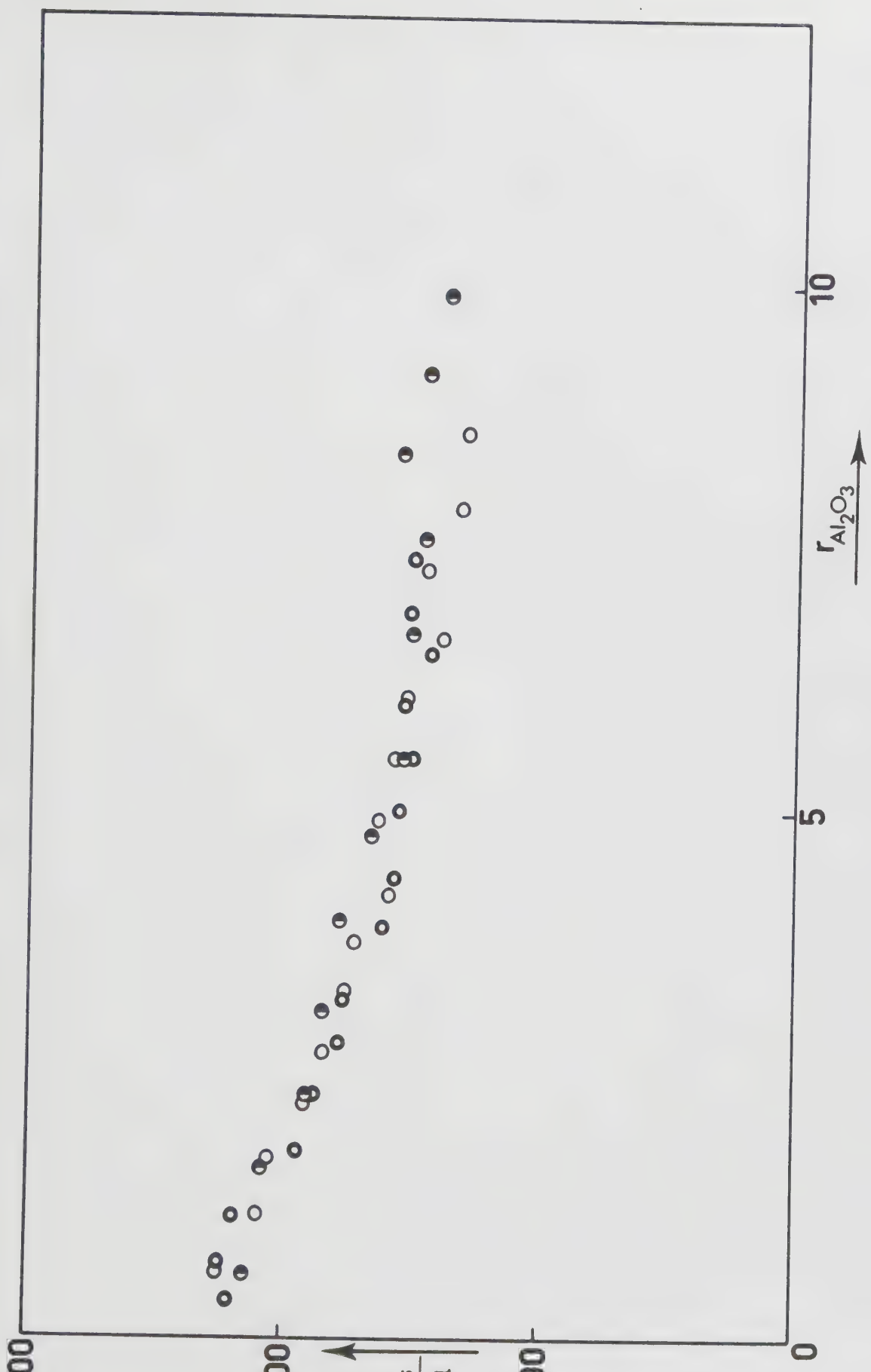
Figure 46

Enthalpie partielle de dissolution à 1290 K des alumines d'aire spécifique différente dans la cryolithe pure en fonction du pourcentage massique de l'alumine.

● LO6

◑ LO30

○ Al_2O_3 GARDANNE


300
200
100
0
5
10
$\bar{h}_{diss}$
kJ/mol
$r_{Al_2O_3}$

ANNEXE VI

TABLEAUX DE RÉSULTATS DES MESURES DE L'ENTHALPIE PARTIELLE DE DISSOLUTION DES ALUMINES DANS LES MÉLANGES CRYOLITHIQUES

SERIE 1

Bille d'alumine α dans la cryolithe fondue
par la méthode sans préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
5	1,40	201
6	1,69	205
7	1,90	192
8	2,12	184
9	2,45	184
10	2,89	105
11	3,16	163
12	3,33	155
13	3,54	168
14	3,73	-
15	3,95	151

SERIE 2

Bille d'alumine α dans la cryolithe fondue
par la méthode sans préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,25	247
2	0,60	180
3	0,83	180
4	1,09	171
5	1,30	255
6	1,64	167
7	1,91	176
8	2,11	176
9	2,31	180
10	2,61	155
11	2,82	163
12	3,03	142
13	3,30	138
14	3,50	142
15	3,70	142
16	3,91	146
17	4,14	146
18	4,33	171
19	4,63	138
20	4,96	134
21	5,21	125
22	5,44	120
23	5,88	125

SERIE 3

Bille d'alumine α dans la cryolithe fondue
par la méthode sans préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,17	230
2	0,34	226
3	0,52	205
4	0,73	196
5	0,97	184
6	1,31	184
7	1,70	175
8	2,05	180
9	2,40	171
10	2,73	171
11	3,29	171
12	3,72	154
13	4,36	163
14	5,37	138
15	6,43	134
16	7,34	129
17	7,78	129
18	8,18	125
19	8,59	125
20	9,01	125
21	9,44	117
22	9,88	104
23	10,27	92
24	10,62	58
25	11,01	46
26	11,47	-
27	11,86	-
28	12,24	0
29	12,66	0
30	13,05	0
31	13,70	0
32	14,39	-4
33	15,00	-4
34	15,58	-4
35	16,29	-4

SERIE 4

Bille d'alumine α dans la cryolithe fondue
par la méthode avec préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,58	-
2	1,18	226
3	1,76	192
4	2,39	180
5	3,11	163
6	3,63	180
7	4,12	163
8	4,78	163
9	5,31	142
10	5,90	117
11	6,65	151
12	7,18	146
13	7,70	146
14	8,24	151
15	8,74	146
16	9,61	142
17	10,11	159
18	10,64	134
19	11,28	121

SERIE 5

Bille d'alumine α dans la cryolithe fondue
par la méthode avec préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,78	-
2	1,85	209
3	2,77	209
4	3,63	171
5	4,44	167
6	5,16	163
7	5,97	158
8	6,86	146
9	7,35	142
10	7,76	109
11	8,17	150
12	8,53	163
13	8,87	154
14	9,24	142
15	9,63	134
16	10,02	142
17	10,43	113
18	10,75	117
19	11,07	92
20	11,49	59

SERIE 6

Bille d'alumine α dans la cryolithe fondue
par la méthode avec préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,17	251
2	0,34	247
3	0,50	205
4	0,71	192
5	0,88	222
6	1,34	209
7	1,87	201
8	2,40	163
9	2,90	184
10	3,52	188
11	4,09	167
12	4,58	167
13	5,10	167
14	5,76	159
15	6,35	146
16	6,72	146
17	7,02	171
18	7,35	134
19	7,61	163
20	7,88	146
21	8,47	138
22	8,95	142
23	9,58	146
24	10,32	159
25	10,21	138
26	11,21	84
27	11,40	59

SERIE 7

Bille d'alumine α dans la cryolithe fondue
par la méthode avec préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,24	234
2	0,47	230
3	0,78	230
4	1,07	226
5	1,44	209
6	1,82	213
7	2,23	205
8	2,67	188
9	3,17	180
10	3,63	176
11	4,17	167
12	4,63	163
13	5,07	159
14	5,46	134
15	5,88	151
16	6,36	151
17	7,09	155
18	7,59	151
19	8,27	147
20	8,84	171
21	9,45	142
22	10,11	147
23	10,67	79
24	11,29	29
25	11,87	8
26	12,61	8
27	13,20	4
28	13,80	8
29	14,32	4
30	15,23	4
31	15,75	4

SERIE 8

Dissolution de Bγ dans la cryolithe

par la méthode sans préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,51	162
2	1,12	150
3	1,73	146
4	2,45	142
5	3,19	134
6	3,80	130
7	4,40	126
8	5,01	122
9	5,56	118
10	6,20	108
11	7,01	104
12	7,55	54
13	8,18	33
14	8,75	37
15	9,43	20
16	10,02	7
17	10,58	-5
18	11,11	-5
19	11,66	-5
20	12,23	-5
21	12,93	-9
22	13,57	-17
23	14,20	-3
24	15,46	-7

SERIE 9

Dissolution de Bγ dans la cryolithe

par la méthode sans préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.}$ / kJ mol^{-1}
1	0,32	171
2	0,61	154
3	0,87	154
4	1,26	158
5	1,63	151
6	2,30	151
7	2,86	137
8	3,46	133
9	3,99	129
10	4,52	129
11	5,00	120
12	5,39	120
13	5,85	120
14	6,29	108
15	6,76	100
16	7,41	79
17	7,99	54
18	8,48	45
19	9,05	16
20	9,49	-1
21	9,99	-1
22	10,52	-5
23	11,07	-5
24	11,54	-9
25	12,02	-9
26	12,46	-22
27	12,90	-13
28	13,36	-22

SERIE 10A

Dissolution de Bγ dans la cryolithe fondue
par la méthode sans préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,44	233
2	0,77	213
3	1,11	207
4	1,38	194
5	1,74	191
6	2,15	181
7	2,58	177
8	2,92	178
9	3,22	173
10	3,59	169
11	3,88	185
12	4,40	172
13	4,79	160

SERIE 10B

Dissolution de Bγ dans la cryolithe fondue
par la méthode sans préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.}$ / kJ mol^{-1}
1	0,22	166
2	0,40	155
3	0,62	171
4	0,90	150
5	1,22	145
6	1,61	150
7	2,04	141
8	2,42	141
9	2,78	129
10	3,08	141
11	3,40	133
12	3,84	125
13	4,24	125
14	4,68	121
15	5,12	116
16	5,55	108
17	5,95	95
18	6,38	87
19	6,83	91
20	7,29	74
21	7,75	28
22	8,14	45
23	8,57	16
24	8,94	28
25	9,32	3
26	9,74	-3
27	10,12	16
28	10,48	3
29	10,84	12
30	11,24	-17
31	11,65	-17
32	12,03	-13
33	12,46	-22
34	12,86	-22
35	13,29	-22

SERIE 11

Dissolution de By *traitée par A E D* dans la cryolithe fondue par la méthode sans préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.}$ / kJ mol^{-1}
1	0,72	209
2	1,26	192
3	1,56	171
4	2,02	167
5	2,46	167
6	2,85	167
7	3,35	159
8	3,86	167
9	4,31	163
10	4,99	167
11	5,65	163
12	6,51	155
13	7,12	146
14	7,70	142
15	8,28	130
16	8,89	117
17	9,43	96
18	9,93	79
19	10,66	54
20	11,24	33
21	11,84	25
22	12,54	17
23	13,05	21
24	13,53	4

SERIE 12

Dissolution de Bγ *traitée par A.E.D.* dans la cryolithe fondue par méthode sans préchauffage

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.}$ / kJ mol^{-1}
1	0,41	230
2	0,83	226
3	1,45	215
4	1,97	199
5	2,70	185
6	3,20	169
7	3,86	173
8	4,39	299
9	5,09	163
10	5,51	153
11	6,19	143
12	6,75	142
13	7,51	142
14	8,22	135
15	8,90	129
16	9,56	91
17	10,32	62
18	10,83	34
19	11,89	30
20	12,87	17
21	13,99	12
22	14,87	4
23	15,71	0

SERIE 13

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans les bains cryolithiques contenant 13,9 % en masse de CaF_2

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,36	-
2	0,80	-
3	1,33	-
4	1,84	-
5	2,51	-
6	3,28	172
7	4,10	165
8	4,86	156
9	5,90	129
10	6,66	77
11	7,48	31
12	8,28	13
13	9,70	13
14	10,66	10
15	11,43	11

SERIE 14

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α
dans les bains cryolithiques contenant
13,9 % en masse de CaF_2

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,74	194
2	1,33	180
3	1,85	167
4	2,40	160
5	3,07	153
6	3,84	135
7	4,69	134
8	5,33	129
9	6,16	123
10	6,90	83
11	7,45	53
12	8,28	2

SERIE 15

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α
dans les bains cryolithiques contenant
5 % en masse de CaF_2

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,50	195
2	1,02	180
3	1,58	173
4	2,06	148
5	2,78	151
6	3,59	152
7	4,49	145
8	5,08	137
9	6,00	136
10	7,09	127
11	7,74	128
12	8,30	113
13	9,04	90
14	9,56	34
15	10,24	18
16	10,71	6
17	11,29	-1
18	11,82	-2
19	12,38	-2
20	12,98	-1

SERIE 16

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans les bains cryolithiques contenant 5 % en masse de CaF_2

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,45	210
2	0,90	202
3	1,47	187
4	2,22	164
5	2,93	166
6	3,78	153
7	4,38	147
8	5,21	148
9	6,13	140
10	7,16	152
11	7,70	135
12	8,39	120
13	9,19	83
14	9,94	33
15	10,67	16
16	11,39	4
17	11,97	4
18	12,79	6
19	13,43	3

SERIE 17

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans les bains cryolithiques contenant 5 % en masse de CaF_2

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.}$ / kJ mol^{-1}
1	0,69	220
2	1,59	186
3	2,35	171
4	3,11	156
5	3,67	145
6	4,59	144
7	6,02	135
8	6,81	129
9	7,73	125
10	8,73	123
11	9,93	112
12	11,13	80
13	12,15	7
14	13,01	-6

SERIE 18

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α
dans les bains cryolithiques contenant
6 % en masse de AlF_3 et 5 % en masse de CaF_2 (avec agitation)

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,64	224
2	1,14	209
3	1,59	192
4	2,22	194
5	2,78	179
6	3,55	175
7	4,19	176
8	4,93	164
9	5,75	156
10	6,49	-
11	7,29	151
12	7,98	149
13	8,78	-
14	9,48	150
15	10,29	37
16	10,98	10
17	11,64	18
18	12,26	0,4

SERIE 19

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans les bains cryolithiques contenant 6 % en masse de AlF_3 et 5 % en masse de CaF_2

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,74	224
2	1,62	215
3	2,44	197
4	3,23	180
5	4,05	-
6	4,89	169
7	5,52	153
8	6,29	157
9	6,78	154
10	7,31	156
11	8,21	150

SERIE 20

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans les bains cryolithiques contenant 6 % en masse de $Al F_3$ et 5 % en masse de $Ca F_2$

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	1,08	-
2	2,05	215
3	3,44	196
4	5,02	178
5	6,28	165
6	7,41	155
7	8,68	140
8	10,04	65
9	11,10	8
10	12,03	8
11	12,90	7
12	13,87	8
13	14,98	7
14	15,88	3

SERIE 21

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans les bains cryolithiques contenant 6 % en masse de AlF_3 et 5 % en masse de CaF_2

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,42	229
2	0,84	222
3	1,30	211
4	2,15	193
5	2,93	181
6	3,64	182
7	4,28	194
8	5,06	169
9	5,73	167
10	6,54	163
11	7,27	163
12	7,98	150
13	8,89	152

SERIE 22

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans les bains cryolithiques contenant 6 % en masse de NaF

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,52	239
2	1,10	230
3	1,69	212
4	2,52	200
5	3,32	193
6	4,50	180
7	5,31	175
8	6,06	172
9	6,85	152
10	7,67	137
11	8,33	142
12	9,21	139
13	9,87	140

SERIE 23

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans les bains cryolithiques contenant 6 % en masse de NaF

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,64	254
2	1,23	240
3	2,80	186
4	4,62	175
5	5,80	165
6	7,26	150
7	8,60	142
8	10,01	137
9	11,22	67
10	12,47	17
11	13,48	11
12	14,47	14
13	15,38	14
14	16,44	14
15	17,64	24

SERIE 24

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans la cryolithe contenant 23 % en masse de AlF_3

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.}$ / kJ mol^{-1}
1	0,16	159
2	0,39	152
3	0,57	158
4	0,75	136
5	0,97	149
6	1,24	151
7	1,50	151
8	1,77	151
9	2,04	149
10	2,28	142
11	2,64	144
12	2,97	141
13	3,30	140
14	3,65	141
15	3,98	141
16	4,40	138
17	4,66	138
18	5,07	136
19	7,02	134
20		128

SERIE 25

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α
dans la cryolithe contenant
23 % en masse de AlF_3

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.}$ / kJ mol^{-1}
1	0,34	141
2	0,65	144
3	0,98	142
4	1,39	143
5	1,80	144
6	2,16	142
7	2,55	139
8	3,01	129
9	3,45	132
10	3,84	134
11	4,28	130
12	4,66	133
13	5,09	130
14	5,49	134
15	5,90	129
16	6,30	127
17	6,74	129
18	7,07	125

SERIE 26

Dissolution de l'alumine L030 dans la cryolithe fondue

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,61	215
2	1,63	208
3	2,30	191
4	3,12	185
5	3,95	178
6	3,77	167
7	5,54	154
8	6,71	152
9	7,65	147
10	8,39	156
11	9,14	146
12	9,94	138

SERIE 27

Dissolution de l'alumine LO6 dans la cryolithe fondue

Dissolution de l'alumine LO6 dans la cryolithe fondue

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,34	221
2	0,73	225
3	1,15	219
4	1,77	194
5	2,32	188
6	2,79	178
7	3,21	177
8	3,89	162
9	4,36	158
10	5,02	157
11	5,50	151
12	6,01	154
13	6,49	144
14	6,90	153
15	7,41	152

SERIE 28

Dissolution de l'alumine de Gardanne
dans la cryolithe fondue

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,61	226
2	1,18	210
3	1,70	206
4	2,19	193
5	2,72	185
6	3,28	177
7	3,75	173
8	4,21	160
9	4,91	164
10	5,51	159
11	6,08	153
12	6,67	140
13	7,33	146
14	7,92	133
15	8,60	131

SERIE 29

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans la cryolithe avec 0,30 % en masse de l'aluminium

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\bar{h}_{diss.}$ / kJ mol^{-1}
1	0,25	94
2	0,51	95
3	0,76	88
4	1,07	106
5	1,40	108
6	1,73	117
7	2,09	119
8	2,39	117
9	3,25	136
10	3,88	137
11	4,59	139
12	5,28	138
13	6,05	135
14	6,68	136
15	7,43	133
16	7,81	130
17	8,16	126
18	8,59	128
19	8,99	126
20	9,37	122
21	9,80	128
22	10,25	135
23	10,69	125
24	11,11	122
25	11,56	123
26	12,00	120
27	12,46	106
28	12,95	109
29	13,36	104
30	13,70	99

SERIE 30

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α
dans la cryolithe contenant 0,67 % en masse de l'aluminium

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,26	111
2	0,58	121
3	0,99	131
4	1,38	135
5	1,84	141
6	2,21	149
7	2,60	153
8	3,06	148
9	3,38	148
10	3,70	148
11	4,14	148
12	4,47	147
13	4,87	144
14	5,18	146
15	5,58	139
16	5,96	141
17	6,35	133
18	6,75	120
19	7,06	121
20	7,49	124
21	7,82	120
22	8,12	122
23	8,47	119
24	8,91	119
25	9,30	115

SERIE 31

Enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α
dans la cryolithe contenant 0,67 % en masse de l'aluminium

n°	$r_{Al_2O_3}$	$\frac{\bar{h}_{diss.}}{kJ\ mol^{-1}}$
1	0,23	104
2	0,55	118
3	0,85	118
4	1,13	125
5	1,44	131
6	1,73	138
7	2,05	144
8	2,40	146
9	2,67	149
10	3,01	145
11	3,36	121
12	3,74	122
13	4,35	131
14	4,73	139
15	5,18	146
16	5,57	131
17	6,07	130
18	6,51	128
19	6,87	124
20	7,30	125
21	7,71	120
22	8,21	125
23	8,65	120
24	9,11	118
25	9,52	119
26	9,97	116
27	10,44	121
28	10,88	116
29	11,36	128
30	11,82	112
31	12,25	129

ANNEXE VII

DURÉE DE DISSOLUTION EXPRIMÉE EN SECONDE, RAPPORTÉE À UN MILLIGRAMME D'ALUMINE

Cryolithe pure sans préchauffage

$r_{Al_2O_3}$	t_m
1	4,50
2	4,75
3	5,20
4	6,10
5	7,50
6	9,00
7	10,75
8	13,00
9	16,25

Cryolithe pure avec préchauffage

$r_{Al_2O_3}$	t_m
1	4,25
2	4,25
3	4,35
4	4,60
5	5,20
6	6,75
7	7,00
8	9,50
9	14,25

Cryolithe + AlF_3 (9 % massique)

$r_{Al_2O_3}$	t_m
1	5,75
2	5,90
3	6,25
4	7,00
5	8,10
6	9,70
7	11,90
8	14,50
9	18,25

Cryolithe + NaF (6 % massique)

$r_{Al_2O_3}$	t_m
1	3,10
2	4,10
3	4,90
4	5,90
5	7,00
6	8,60
7	10,75
8	12,80
9	16,25

Cryolithe + CaF_2 (6 %)

$r_{Al_2O_3}$	t_m
1	6,60
2	7,15
3	8,25
4	10,20
5	13,50
6	18,00
7	22,90

Cryolithe + CaF_2 (6 % massique) + NaF (4 % massique)

$r_{Al_2O_3}$	t_m
1	4,25
2	4,50
3	5,25
4	6,60
5	9,00
6	12,25
7	17,00

Cryolithe + CaF_2 (6 % massique) + AlF_3 (6 % massique)

$r_{Al_2O_3}$	t_m
1	5,90
2	6,30
3	6,85
4	7,80
5	10,40
6	14,40
7	18,60

Cryolithe pure à 1331 K

$r_{Al_2O_3}$	t_m
1	3,00
2	3,00
3	3,15
4	3,40
5	3,75
6	4,20
7	5,25
8	7,15
9	10,00
10	14,00

REFERENCES

1 - ROLIN (M.), *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1960), 671

2 - GRJOTHEIM (K.), *Thesis, Technical Univ. Norway, Trondheim* 1956

3 - ROLIN (M.), REY (M.), *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1966), 2785

4 - PHILLIPS (N.W.F.), SINGLETON (R.H.), HOLLINGSHEAD (E.A.), *J. Electrochem. Soc.* (1955), 102, n° 11, 648

5 - REY (M.), *Electrochim. Acta* (1969), 14, n°10, 991

6 - PEARSON (T.G.), WADDINGTON (I.), *Discuss. Faraday Soc.* (1947), n°1, 307.

7 - ROLIN (M.), BERNARD (M.), *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1962), 423

8 - GRJOTHEIM (K.), *Kgl Norske Videnskab. Selskabs Skrifter Trondheim* (1956), n°5, 1

9 - SNOW (R.S.), WELCH (B.J.), *J. Electrochem. Soc.* (1968), 115, n°11, 1170

10 - HOWARD (E.H.), *J. Amer. Chem. Soc.* (1954), 76, 2041

11 - FRANK (W.B.), FOSTER (L.M.), *J. Phys. Chem.* (1957), 61, 1531

12 - FRANK (W.B.), FOSTER (L.M.), *J. Phys. Chem.* (1960), 64, 95

13 - GINSBERG (H.), BOHM (A.), *Z. Electrochem.* (1957), 61, 315

14 - HOLM (J.L.), "Thermodynamic properties of molten cryolithe and other fluoride mixtures". *Inst. of Inorg. Chem., Univ. Trondheim, NTH, Norvège,* 1971

15 - BUCHLER (A.), BERKOWITZ-MATTUCK (J.B.) "Advances in high temperature chemistry", ed. by Eyring
New York, Academic Press, 1967. Vol. 1

16 - CYVIN (S.S.), CYVIN (B.N.), SNELSON (A.), *J. Phys. Chem.* (1971), 75, 2609

17 - McCORY (L.D.), PAULE (R.C.), MARGRAVE (G.L.), *J. Phys. Chem.* (1963), 67, 1086

18 - DEWING (E.W.), *Metallurg. Trans.* (1970), 1, 2211

19 - ROLIN (M.), HOURIEZ (J.), *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1964), 891

20 - GRJOTHEIM (K.), MOTZELD (K.), BHOGESWARA RAO (D.) *Light Metals Committee Metallurg. Soc. Amer. Inst. of Mining-Metallurg. and Petroleum Engineers*, (1971)

21 - YOSHIDA (K.), DEWING (E.M.), *Metall. Trans. A.I.M.E.* (1972), 3, n°7, 1817

22 - HAUPIN (W.E.), *J. Electrochem. Soc.* (1960), 107, n°3, 232

23 - O'BRIEN (C.J.), KELLEY (K.K.), *J. Amer. Chem. Soc.* (1957), 79, 5616

24 - FORLAND (T.), STOREGRAVEN (H.), URNES (S.), *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1955), 279, 205

25 - GRJOTHEIM (K.), HALVORSEN (T.), URNES (S.), *Can. J. Chem.* (1959), 37, 1170

26 - BRYNESTAD (J.), GRJOTHEIM (K.), *Metall. Italie* (1960), 52, 495

27 - ROLIN (M.), "Les équilibres chimiques dans les bains d'électrolyse de l'aluminium", *Inst. Nat. Sci. Appl., Lyon*, 1973

28 - SAGET (J.P.), *Thèse Doct. Sci. Phys., Paris*, 1973

29 - REY (M.), ROLIN (M.) Notes du Centre d'actualisation scientifique et technique, Lyon, *Inst. Nat. Sci. Appl.*, 1971

30 - FENERTY (A.), HOLLINGSHEAD (E.A.), *J. Electrochem Soc.* (1960), 107, n°12, 993

31 - CHIN (D.A.), HOLLINGSHEAD (E.A.) *J. Electrochem. Soc.*, (1966), 113, n°7, 736

32 - YIM (E.W.), FEINLEIB (M.), *J. Electrochem. Soc.* (1957), 104, 622

33 - HOLM (J.L.), *Thesis, Techn. Univ. Norway, Trondheim*, 1963

34 - HOLM (J.L.), *Acta Chem. Scand.* (1968), 22, 1004

35 - ABRAMOV (G.A.), VETYUKOV (M.M.), GUPALOV (I.P.), KOSTYUKOV (A.A.), LOZHKIN (K.N.) "Bases théoriques de l'électrométallurgie de l'aluminium". Moscou, 1953

36 - EDWARDS (J.D.), TAYLOR (C.S.), COSGROVE (L.A.), RUSSEL (A.S.), *J. Electrochem. Soc.* (1953), 100, 508

37 - VAKHOBOV (A.V.), BELYAEV (A.I.), *Fizicheskaya khimia raspalavlennykh solei Metallurgizdat, Moscou*, 1965

38 - DANEK (V.), MALINOVSKI (M.), MATIASOVSKI (K.), *Chem. Zvesti*, (1968), 22, 641

39 - ARTHUR (A.M.) *Conférence A.I.M.E. Dallas U.S.A.* (1974)

40 - YOSHIDA (K.), ISHIHARA (T.), YOKOI (M.), *Met. Trans. Soc. A.I.M.E.* (1968), 242, n°2, 231

41 - THONSTAD (J.) *Can. J. Chem.* (1965), 43, 3429

42 - GERLACH (J.), SCHMIDT (W.), SCHMIDT (M.), *Erzmetall.* (1967), 20, n° 3, 111

43 - ROLIN (M.), *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1960), 1201

44 - BRYNESTAD (J.), GRJOTHEIM (K.), GRØNVOLD (F.),HOLM (J.L.), URNES (S.), *Discuss. Faraday Soc.* (1961), 32, 90

45 - ROLIN (M.), *Rev. Internat. Hautes Tempér. Réfractaires* (1971), 8, n° 2, 127

46 - DARMOIS (E.), ROLIN (M.), C. R. Acad. Sci. (1949), 229, n°19, 933

47 - ROLIN (M.), *Thèse Doct. Sci. Phys.*, Paris, 1951. Paris, M Masson, 1951

48 - ROLIN (M.), *Ann. Phys.* (1951), 6, 970

49 - ROLIN (M.), *Revue Métall.* (1951), 48, 182

50 - NICOLLIN (C.) *Thèse Doct. Sci. Phys., Lyon*, 1965

51 - ROLIN (M.), BERNARD (M.), *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1962), 939

52 - DESCLAU (P.), ROLIN (M.), *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfractaires* (1971), 8, n°3/4, 221

53 - NICOLLIN (C.), LENOIR (J.), EYRAUD (C.), *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1967), 4184

54 - PETIT (G.), C. R. Acad. Sci. (1952), 234, 1281

55 - ZARZICKI (G.), *Ann. Phys.* (1953), 8, 392

56 - ZARZICKI (G.) *Thèse Doct. Sci. Phys., Paris*, 1953

57 - PETIT (G.), BOURLANGE (C.), C. R. Acad. Sci., C, (1960), 270, 937

58 - PETIT (G.), BOURLANGE (C.), C. R. Acad. Sci., C, (1969), 269, 657

59 - YUDIN (B.F.), MASHOVET (V.P.), *Zh. Prikl. Khim.* (1963), 36, n° 6, 1244

60 - BRYNESTAD (J.), GRJOTHEIM (K.), URNES (S.), *Z. Electrochem;* (1959), 63, 707

61 - BELYAEV (A.I.), GEMITCHOGINA (E.A.), FIRSANOVA (L.A.), "Physikalische Eigenschaften geschmolzener Salze". Leipzig, V.E.B., Verlag Grundstoffindustrie, 1964

62 - FORLAND (T.), STOREGRAVEN (H.), URNES (S.), *Alluminio*, (1953), 22, 631

63 - FORLAND (T.), STOREGRAVEN (H.), URNES (S.), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1955), 279, 205

64 - VETJUKOV (M.M.), NGUYEN VAN BAN, *Cvetnye Metally, S.S.S.R.* (1971), 44, n° 8, 31
URNES (S.), *Discuss. Faraday Soc.* (1961), 32, 90

65 - GRJOTHEIM (K.), *Alluminio* (1971), n°7, 331

66 - Pour la justification de ceq qualificatif, cf. : ROUQUEROL (J.), LAFFITTE (M.), *Thermochimie, Marseille*, 1971. *Paris, Editions du C.N.R.S.*, 1972. (Colloque international du C.N.R.S., n° 201)

67 - CALVET (E.), PRAT (H.) "Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques" Paris, Masson, 1956

68 - CALVET (E.), PRAT (H.) "Recent Progress in microcalorimetry", Oxford, Pergamon Press, 1963

69 - CASTANET (R.), *Thèse Doct. Sci. Phys., Marseille*, 1969

70 - DEWING (N.W.), *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, (1969), 245, 2191

71 - HULTGREN (R.), ORR (R.L.), "Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys". New-York, John Wiley and Sons, 1963

72 - KELLEY (K.K.). *Bull. U.S. Bur. Mines* (1949), n° 476

73 - JANAF, Thermochemical tables, Firts addendum, P.B. 168, 370-1 (1966)

74 - FERRIER (A.), OLETTE (M.), *C. R. Acad. Sci.*, C, (1962), 254, 4293

75 - GROSS (G.), *Thèse Doct. Ing., Lyon*, 1965

76 - Résultats donnés par le laboratoire des Recherches de Fabrication de la Société PECHINEY-ALUMINIUM. Communication personnelle

77 - BLOOM (H.), BURROWS (B.W.). Proceedings of the first australian conference on electrochemistry, Sydney, 13-15 feb. ; Hobart, 18-20 feb., 1965. Pergamon Press

78 - GRJOTHEIM (K.), HOLM (J.L.), KROHN (C.), THONSTAD (J.), "Selected topics in high temperature chemistry". Oslo, 1966

79 - TERTIAN (R.), PAPEE (D.), J. Chim. Phys. (1958), 55, 341

80 - NEWSOME (J.W.), HEISER (H.W.), RUSSELL (A.S.), STUMPF (H.C.). "Alumina properties", Pittsburg, Aluminium Company of America, 1961. Tech. paper n° 10, 2nd rev. ed.

81 - YOKOKAWA (T.), KLEPPA (O.J.), *J. Phys. Chem.* (1964), 68, n° 11, 3246

82 - MUKAIBO (T.), TAKAHASHI (Y.), YAMADA (K.). "Proceeding of the first internat. conference on calorimetry and thermodynamics, Warsow, 31 aug.-4 sept., 1969. Polish scientific publishers, 375

83 - KOSTOMAROFF (V.), REY (M.). *Silic. Industr.* (1963), 28, 9

84 - ABRAMOV (G.A.) : "Bases théoriques de l'électrométallurgie de l'aluminium". Moscou, Editions gouvernementales scientifico-techniques (Littérature sur la métallurgie des métaux ferreux et non ferreux) 1953

85 - MOSOCZI (F.) *Tsvet. Metally.* (1957), n° 11, 94
Extrait de KOHASZATI LAPOK (1951), 11, 465

86 - WINKHAUS (G.), *Trans Metallurg. Soc. (T.M.S.)*, paper selection n° A70-25
Communication à la Réunion annuelle de T.M.S.-A.I.M.E., Denver, Colorado, Feb. 1970

87 - BELLIAEV (A.T.), RAPOPORTE (M.B.), FIRSANOVA (L.A.) "Electrométallurgie de l'aluminium". Moscou, *Metallurgizdat*, 1953

88 - ABRAMOV (G.A.), *Tsvet. Metally.* (1952), n° 4, 31

89 - DROBOT (N.M.), O L'GINZ (T.I.) *Tsvet. Metally.* (1971), 41, n° 1,38

90 - FIRSANOVA (L.A.), BELLIAEV (A.I.) : Nouvelles des Etablissements d'Enseignement Sup. Metallurg. non ferreux (1962), n° 1, 77

91 - LATREILLE (H.), *Electrochim. Metall.* (1968), 3, n° 4, 359

92 - LEVITCH (V.) "Physicochemical hydrodynamics". Prentice Hall, 1962

93 - SHURYGIN (P.M.), BORONENKOV (V.N.), KRYUK (V.I.), *Izvest. V.U.Z., Tsvet. Metally.* (1962), n° 3, 59

94 - SHURYGIN (P.M.), BARMINE (L.M.), BORONENKOV (V.N.), *Izvest V.U.Z. Tsvet. Metally.* (1962), n° 4, 106

95 - THONSTAD (J.)n NORDMO (F.), PAULSEN (J.B.), *Metall. Trans.* (1972), 3, 403

96 - JANE TCHI-IOUN, GRIGORIANE, JOUKHOVITSKII, *Nouv. des Ets. d'Enseig. sup. Metall. du fer* (1961), n° 5, 5

97 - PARRAVANO (N.), D'AGOSTINO (O.), *Atti Reale Acad. Lineei* (1932), 186

98 - ABRAMOV (G.A.), KALUZHKII (N.A.), *Tsvet. Met.* (1952), 25, n° 4, 31

99 - GERLACH (J.), HENNIG (U.), KERN (K.), *Conference A.I.M.E.*, (1974), Dallas, U.S.A.

100 - LAVILLE (G.) "Théorie générale du microcalorimètre Calvet". *C. R. Acad. Sci.* (1955), 240, 1060

101 - CALVET (E.), CAMIA (F.), *J. Chimie Phys.* (1958), 818.

Vu et Permis d'imprimer :

Marseille, le décembre 1974

Le Président de l'Université de Provence

F. BOREL